

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ
СІКОРСЬКОГО»**

**Фізико-математичний факультет
Кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла**

«На правах рукопису»

УДК 537.6; 538,9

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Віталій КОТОВСЬКИЙ

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ ” 20__р.

**Магістерська дисертація
на здобуття ступеня магістра
за освітньо-науковою програмою
«Комп’ютерне моделювання фізичних процесів»
зі спеціальності 104 – «Фізика та астрономія»**

на тему: **«Магнітні властивості наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, отриманих
методом «мокрої» хімії»**

Виконав: студент VI курсу, групи ОФ-81мн

(шифр групи)

Сопов Артем Андрійович

(прізвище, ім’я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник доц., к.ф.-м.н., Салюк Ольга Юріївна

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ім’я, по батькові)

(підпис)

Рецензент старш.наук.співр, д.ф.-м.н., Голуб Володимир Олегович

(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ім’я, по батькові)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській
дисертації немає запозичень з
праць інших авторів без
відповідних посилань.
Студент _____

(підпис)

Київ – 2020 року

АНОТАЦІЯ

ДО ЗВІТУ З МАГІСТЕРСЬКОЇ ДИСЕРТАЦІЇ

СТУДЕНТА ФМФ, 2 КУРСУ МАГІСТЕРСЬКОГО РІВНЯ ГР. ОФ-81МН

Артем Сопов
(ім'я та прізвище)

На тему «Магнітні властивості наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, отриманих методом «мокрої» хімії»

Науковий керівник кандидат фіз.-мат. наук, доцент кафедри загальної та експериментальної фізики Ольга САЛЮК
(науковий ступінь, вчене звання, посада, ім'я та прізвище)

Актуальність теми: Виготовлення та характеристика магнітних наночастинок мають велике значення як з точки зору застосування (магніторезонансна візуалізація, запис інформації, феромагнітні рідини, каталіз, біотехнологія і біомедицина тощо), так і з наукової точки зору (наявність нестандартних фізичних та хімічних властивостей, пов'язаних з появою розмірних квантових ефектів, що виникають у випадках, коли розміри об'єктів порівняні з довжинами хвиль де-Бройля електронів, фотонів та екситонів, що в них розповсюджуються). Дослідження властивостей наночастинок (зокрема магнітних), є актуальним для підвищення ефективності та тривалості роботи приладів та пристроїв.

Об'єкт дослідження: наночастинки $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, виготовлені сонохімічним методом «мокрої хімії»

Предмет дослідження: магнітні властивості наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ виготовлених сонохімічним методом «мокрої хімії»

Мета роботи: з'ясування особливостей магнітних та структурних властивостей наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, виготовлених сонохімічним методом «мокрої хімії». Аналіз отриманих даних та надання рекомендацій щодо використання виготовлених наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$.

Методи дослідження: трансмісійна електронна мікроскопія, феромагнітний резонанс.

Відомості про обсяг звіту, кількість ілюстрацій, таблиць, додатків і літературних найменувань за переліком використаних джерел: обсяг звіту - 70 сторінок: рисунків - 18 , таблиць – 5, використаної літератури – 39.

Мета індивідуального завдання, використані методи та отримані результати: методом феромагнітного резонансу дослідити наночастинки $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, синтезовані сонохімічним методом мокрої хімії. Проаналізувати кореляцію отриманих результатів з даними магнітометрії та структурних досліджень для даних зразків, а також порівняти властивості отриманих наночастинок з властивостями гранулярних плівок CoCu .

Встановлено особливості магнітних та структурних властивостей наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, виготовлених сонохімічним методом «мочної хімії». Показано, що для отриманих зразків, як і для гранулярних плівок, спостерігається розділення системи CoCu з формуванням гранул кобальту в немагнітній матриці міді. Однак, на відміну від гранулярних плівок, отриманих розпиленням, розмір гранул кобальту є значно більшим і вони є феромагнітними, а не суперпарамагнітними. Суттєвою відміною від гранулярних плівок є також те, що відпал наночастинок не призводить до подальшого розшарування системи, а навпаки веде до утворення метастабільної фази CoCu з низькою намагніченістю насичення. В гранулярних плівках підвищення температури відпалу зазвичай, крім розшарування призводить до того, що гранули стають більш сферичними. Але в наночастинках, це відбувається лише при низькотемпературному відпалі. Це призводить до того, що існує оптимальна температура, при якій коерцитивність нанопорошку досягає мінімуму. Відпал при високих температурах дає можливість отримати метастабільні фази, які практично неможливо отримати в масивних матеріалах.

Синтезовані наночастинки $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, можна використовувати для створення нанорозмірних датчиків магнітного поля та в системах запису та обробки інформації, а також в якості каталізаторів хімічних реакцій.

Перелік ключових слів: наночастинки, намагніченість, гістерезис, однодоменність, феромагнітний резонанс.

Підпис керівника

SUMMARY

TO THE MASTER'S DISSERTATION REPORT

STUDENT OF FMF, 2 COURSE OF THE MASTER LEVEL, GR. OF-81mT

Artem Sopov

(name and surname)

On the topic "Magnetic properties of Co₁₀Cu₉₀ nanoparticles prepared by "wet" chemistry"

Scientific supervisor: candidate of physical-mathematical sciences, Associate prof. DGEP Olga Salyuk

(scientific degree, academic status, position, name and surname)

Actuality: Manufacture and characterization of magnetic nanoparticles are of great importance both in terms of application (magnetic resonance imaging, information recording, ferromagnetic fluids, catalysis, biotechnology and biomedicine, etc.) and from a scientific point of view (the presence of non-standard physical and chemical properties associated with the appearance of dimensional quantum effects that occur when the size of objects is comparable to the de Broglie wavelengths of electrons, photons, and excitons propagating in them). The study of the properties of nanoparticles (including magnetic) is relevant to increase the efficiency and duration of devices and instruments.

Object of research: Co₁₀Cu₉₀ nanoparticles, made by sonochemical method of "wet chemistry".

Subject of research: magnetic properties of Co₁₀Cu₉₀ nanoparticles, made by sonochemical method of "wet chemistry".

Purpose of work: definition of the features of magnetic and structural properties of Co₁₀Cu₉₀ nanoparticles made by the sonochemical method of "wet chemistry". Analysis of the obtained data and providing recommendations for the use of manufactured nanoparticles Co₁₀Cu₉₀.

Research methods: transmission electron microscopy, ferromagnetic resonance.

The article contains: used literature - 39, pages - 70, pictures –18, tables – 5.

The purpose of the individual task, the methods used and the results obtained: to study Co₁₀Cu₉₀ nanoparticles synthesized by the sonochemical method of wet chemistry using the method of ferromagnetic resonance. To analyze the correlation of the obtained results with the data of magnetometry and structural studies for these samples, as well as to compare the properties of the obtained nanoparticles with the properties of granular CoCu films.

Peculiarities of magnetic and structural properties of Co₁₀Cu₉₀ nanoparticles made by the sonochemical method of "wet chemistry" have been defined.

It is shown that for the obtained samples, as well as for granular films, separation of the CoCu system with the formation of cobalt granules in a nonmagnetic copper matrix is observed. However, in contrast to the granular films obtained by spraying, the size of the cobalt granules is much larger, and they are ferromagnetic rather than superparamagnetic. A significant difference from granular films is also that the annealing of nanoparticles does not lead to further stratification of the system, but on the contrary leads to the formation of a metastable phase of CoCu with low saturation magnetization. In granular films, an increase in the annealing temperature in addition to delamination usually also leads to the fact that the granules become more spherical. But in nanoparticles, this occurs only at low-temperature annealing. This leads to the fact that there is an optimal temperature at which the coercivity of the nanopowder reaches a minimum. Annealing at high temperatures makes it possible to obtain metastable phases, which are almost impossible to obtain in massive materials.

Synthesized Co₁₀Cu₉₀ nanoparticles can be used to create nanosized magnetic field sensors and in information recording and processing systems, as well as catalysts for chemical reactions.

Keywords:nanoparticles, magnetization, hysteresis, single domain, ferromagnetic resonance.

*Signature of the head*_____

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Фізико-математичний факультет
Кафедра загальної фізики та фізики твердого тіла

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність 104 «фізика та астрономія»

Освітньо-наукова програма «Комп'ютерне моделювання фізичних процесів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ Віталій КОТОВСЬКИЙ

(підпис)

(ініціали, прізвище)

« ____ » _____ 2020р.

ЗАВДАННЯ

на магістерську дисертацію

студенту _____ Сопову Артему Андрійовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації «Магнітні властивості наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, отриманих методом «мокрої» хімії»,

Науковий керівник дисертації Салюк Ольга Юріївна доц., к.ф.-м.н.

затверджені наказом по університету №891-с від 17.03.2020

2. Термін подання студентом дисертації: _____

3. Об'єкт дослідження: наночастинки $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, виготовлені сонохімічним методом «мокрої хімії»

4. Предмет дослідження: магнітні властивості наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$.

5. Перелік завдань, які потрібно розробити:

- провести аналіз літератури за темою: «Магнітні властивості наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, отриманих методом «мокрої» хімії»;
- ознайомитись з роботою електронного мікроскопу та спектрометру спінової хвильового резонансу,
- з'ясувати особливості магнітних та структурних властивостей наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, виготовлених сонохімічним методом «мокрої хімії».
- проаналізувати отримані дані та надати рекомендації щодо використання виготовлених наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: спектри феромагнітного резонансу та зображення наночастинок, отриманих за допомогою електронного мікроскопу, дані магнітометрії та рентгеноструктурного аналізу.

7. Дата видачі завдання: 02.09.2019

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Отримання завдання	02.09.2019	Виконано
2	Огляд науково-технічної літератури	02.09.2019 - 09.09.2019	Виконано
3	Пошук і добір теоретичних матеріалів, їх групування	10.09.2019 - 15.10.2019	Виконано
4	Наукові дослідження за темою МД	16.10.2019 - 25.11.2019	Виконано
5	Аналіз отриманих результатів та підготовка графічно-ілюстративного матеріалу	26.11.2019 - 31.12.2019	Виконано
6	Підготовка розділів МД на основі отриманих теоретичних та практичних даних по темі МД	01.01.2020 - 02.02.2020	Виконано
7	Проходження інструктажу з техніки безпеки та охорони праці та початок науково- дослідної практики	03.02.2020	Виконано
8	Ознайомлення з місцем роботи та засвоєння рекомендацій про виконання програми практики	04.02.2020 - 06.02.2020	Виконано
9	Вивчення літературних джерел, складання огляду літератури	06.02.2020 - 15.02.2020	Виконано
10	Наукові дослідження при проходженні науково-дослідної практики	16.02.2020 - 28.02.2020	Виконано
11	Аналіз отриманих результатів та складання звіту з науково-дослідної практики	01.03.2020 - 06.03.2020	Виконано
12	Підготовка розділів магістерської дисертації на основі отриманих результатів	08.03.2020 - 25.03.2020	Виконано
13	Оформлення розділів магістерської дисертації у відповідності до вимог	26.03.2020 – 30.03.2020	Виконано

13	Надання роботи на перевірку керівнику МД	01.04.2020 - 11.04.2020	Виконано
14	Підготовка презентації та доповіді до захисту МД	12.04.2020 - 19.04.2020	Виконано
15	Подання МД на рецензію	25.04.2020	Виконано
16	Перевірка МД на плагіат	01.05.2020 - 06.05.2020	Виконано
17	Проведення попередньої доповіді з науковим керівником	08.05.2020	Виконано
18	Отримання відгуку від наукового керівника	08.05.2020	Виконано
19	Здача МД на нормо-контроль (додержання вимог до оформлення МД)	12.05.2020	Виконано
20	Попередній захист МД	13.05.2020	Виконано
21	Виправлення матеріалу МД згідно з зауваженнями комісії на попередньому захисті	14.05.2020 – 15.05.2020	Виконано
22	Здача МД (друкований та електронний варіанти), Відгуку та Рецензії на кафедру загальної фізики та фізики твердого тіла	18.05.2020	Виконано
23	Здача матеріалів для допуску до остаточного захисту МД	20.05.2020	Виконано
24	Остаточний захист МД	22.05.2020	Виконано
25	Надсилання матеріалів магістерської дисертації у бібліотеку КПП ім. Ігоря Сікорського та сайт кафедри загальної фізики та фізики твердого тіла	22.05.2020	Виконано

Студент

(підпис)

Артем СОПОВ

(ім'я, прізвище)

Науковий керівник дисертації

(підпис)

Ольга САЛЮК

(ім'я, прізвище)

РЕФЕРАТ

Актуальність теми: Виготовлення та характеристика магнітних наночастинок мають велике значення як з точки зору застосування (магніторезонансна візуалізація, запис інформації, феромагнітні рідини, каталіз, біотехнологія і біомедицина тощо), так і з наукової точки зору (наявність нестандартних фізичних та хімічних властивостей, пов'язаних з появою розмірних квантових ефектів, що виникають у випадках, коли розміри об'єктів порівняні з довжинами хвиль де-Бройля електронів, фотонів та екситонів, що в них розповсюджуються). Дослідження властивостей наночастинок (зокрема магнітних), є актуальним для підвищення ефективності та тривалості роботи приладів та пристроїв.

Об'єкт дослідження: наночастинки $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, виготовлені сонохімічним методом «мокрої хімії».

Предмет дослідження: магнітні властивості наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ виготовлених сонохімічним методом «мокрої хімії».

Мета роботи: з'ясування особливостей магнітних та структурних властивостей наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, виготовлених сонохімічним методом «мокрої хімії». Аналіз отриманих даних та надання рекомендацій щодо використання виготовлених наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$.

Методи дослідження: трансмісійна електронна мікроскопія, феромагнітний резонанс.

Задачі дослідження: провести аналіз літератури за темою: «Магнітні властивості наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, отриманих методом «мокрої» хімії»;

з'ясувати особливості магнітних та структурних властивостей наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, виготовлених сонохімічним методом «мокрої хімії»Ж проаналізувати отримані дані та надати рекомендації щодо використання виготовлених наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$.

Наукова новизна одержаних результатів: Встановлено особливості магнітних та структурних властивостей наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, виготовлених сонохімічним методом «мокрої хімії».

Показано, що для отриманих зразків, як і для гранулярних плівок, спостерігається розділення системи CoCu з формуванням гранул кобальту в немагнітній матриці міді. Однак, на відміну від гранулярних плівок, отриманих розпиленням, розмір гранул кобальту є значно більшим і вони є феромагнітними, а не суперпарамагнітними. Суттєвою відміною від гранулярних плівок є також те, що відпал наночастинок не призводить до подальшого розшарування системи, а навпаки веде до утворення метастабільної фази CoCu з низькою намагніченістю насичення. В гранулярних плівках підвищення температури відпалу зазвичай, крім розшарування призводить до того, що гранули стають більш сферичними. Але в наночастинках, це відбувається лише при низькотемпературному відпалі. Це призводить до того, що існує оптимальна температура, при якій коерцитивність нанопорошку досягає мінімуму. Відпал при високих температурах дає можливість отримати метастабільні фази, які практично неможливо отримати в масивних матеріалах.

Практичне значення одержаних результатів: Синтезовані наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, можна використовувати для створення нанорозмірних датчиків магнітного поля та в системах запису та обробки інформації, а також в якості каталізаторів хімічних реакцій.

Ключові слова: наночастинок, намагніченість, гістерезис, однодоменність, феромагнітний резонанс.

В роботі наведено: використаної літератури-39, сторінок: - 70, рисунків-18, таблиць - 5,

ABSTRACT

Actuality of theme: Manufacture and characterization of magnetic nanoparticles are of great importance both in terms of application (magnetic resonance imaging, information recording, ferromagnetic fluids, catalysis, biotechnology and biomedicine, etc.) and from a scientific point of view (the presence of non-standard physical and chemical properties associated with the appearance dimensional quantum effects that occur when the size of objects is comparable to the de Broglie wavelengths of electrons, photons, and excitons propagating in them). The study of the properties of nanoparticles (including magnetic) is relevant to increase the efficiency and duration of devices and instruments.

Object of research: Co₁₀Cu₉₀ nanoparticles, prepared by sonochemical method of "wet chemistry".

Subject of research: magnetic properties of Co₁₀Cu₉₀ nanoparticles, prepared by sonochemical method of "wet chemistry"

Purpose of work: definition of the features of magnetic and structural properties of Co₁₀Cu₉₀ nanoparticles made by the sonochemical method of "wet chemistry". Analysis of the obtained data and providing recommendations for the use of manufactured nanoparticles Co₁₀Cu₉₀.

Research methods: transmission electron microscopy, ferromagnetic resonance.

Tasks of research: to analyze the literature on the topic: "Magnetic properties of Co₁₀Cu₉₀ nanoparticles obtained by the method of" wet "chemistry";

to find out the peculiarities of the magnetic and structural properties of Co₁₀Cu₉₀ nanoparticles made by the sonochemical method of "wet chemistry" and to analyze the obtained data and provide recommendations for the use of manufactured Co₁₀Cu₉₀ nanoparticles.

Scientific novelty of the results: peculiarities of magnetic and structural properties of Co₁₀Cu₉₀ nanoparticles made by the sonochemical method of "wet chemistry" have been defined.

It is shown that for the obtained samples, as well as for granular films, separation of the CoCu system with the formation of cobalt granules in a nonmagnetic copper matrix is observed. However, in contrast to the granular films obtained by spraying, the size of the cobalt granules is much larger and they are ferromagnetic rather than superparamagnetic. A significant difference from granular films is also that the annealing of nanoparticles does not lead to further stratification of the system, but on the contrary leads to the formation of a metastable phase of CoCu with low saturation magnetization. In granular films, an increase in the annealing temperature in addition to delamination usually also leads to the fact that the granules become more spherical. But in nanoparticles, this occurs only at low-temperature annealing. This leads to the fact that there is an optimal temperature at which the coercivity of the nanopowder reaches a minimum. Annealing at high temperatures makes it possible to obtain metastable phases, which are almost impossible to obtain in massive materials.

The practical significance of the results: the results obtained in this work are important in the further study and application of Co₁₀Cu₉₀ nanoparticles as magnetic field sensors or in information recording and processing systems.

Keywords: nanoparticles, magnetization, hysteresis, single domain, ferromagnetic resonance.

The article contains: used literature - 39 , pages: - 70 , pictures -18, tables – 5.

ЗМІСТ

ВСТУП	11
РОЗДІЛ 1 НАНОЧАСТИНКИ ТА ЇХ ОСОБЛИВОСТІ	13
1.1 Однодоменність	16
1.2 Обмінне зміщення	18
1.3 Ефект гігантського магнітоопору	21
1.4 Суперпарамагнетизм	22
Висновки до I-го розділу	38
РОЗДІЛ 2 ОГЛЯД МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	39
2.1 Сонохімічний метод отримання наночастинок	39
2.2 Трансмисійна електронна мікроскопія	43
2.3 Індуктивно-зв'язана плазмова атомно-емісійна спектроскопія	47
2.4 Рентгенівська дифракція	49
Висновки до II-го розділу	51
РОЗДІЛ 3 МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$	52
3.1 Синтез і структурна характеристика наночастинок CoCu	53
3.2 Магнітні властивості	56
Висновки до III-го розділу	65
ВИСНОВКИ	66
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	68

ВСТУП

Використання наночастинок в промисловості не є новизною, проте кожного дня досліджуються нові властивості різноманітних сполук. До уваги беруться різні фактори, й за результатами досліджень робиться висновок про доцільність використання тих чи інших наночастинок в різних сферах промисловості. Таким чином використання наночастинок в технологіях поширюється з кожним днем.

Актуальність даної роботи полягає саме в поширенні використання наночастинок у виробництві та дослідженнях. Виготовлення та характеристика магнітних наночастинок мають велике значення як з точки зору застосування (магніторезонансна візуалізація, запис інформації, феромагнітні рідини, каталіз, біотехнологія і біомедицина тощо), так і з наукової точки зору (наявність нестандартних фізичних та хімічних властивостей, пов'язаних з появою розмірних квантових ефектів, що виникають у випадках, коли розміри об'єктів порівняні з довжинами хвиль де-Бройля електронів, фотонів та екситонів, що в них розповсюджуються). Дослідження властивостей наночастинок (зокрема магнітних), є актуальним для підвищення ефективності та тривалості роботи приладів та пристроїв.

Метою даної дипломної роботи було дослідити магнітні властивості наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, які були отримані методом «микрої» хімії, зокрема, температурні залежності намагніченості та петлі магнітного гістерезису. Також для «персоналізації» отриманих даних про магнітні залежності було поставлено за необхідність провести структурний аналіз отриманих зразків. Таким чином, для поставлених цілей було обрано наступні методи:

Для структурного аналізу:

- рентгенівська дифракція;

- трансмісійна електронна мікроскопія;
- індуктивно-зв'язана плазмова атомно-емісійна спектроскопія.

Для дослідження магнітних властивостей:

- вібраційна магнітометрія;
- метод феромагнітного резонансу.

Для зменшення відсотку можливих структурних дефектів зразки повинні відпалюватися при різних температурах.

Результати, отримані в даній роботі, можуть бути використані для врахування особливостей структури та магнітних характеристик наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ у виробництві приладів на основі цих наночастинок, або для проведення подальших досліджень за їх участю.

РОЗДІЛ 1 НАНОЧАСТИНКИ ТА ЇХ ОСОБЛИВОСТІ

Підвищена увага науковців до нанооб'єктів пояснюється наявністю у цих об'єктів нестандартних фізичних та хімічних властивостей, пов'язаних з появою так званих «розмірних квантових ефектів», що виникають у випадках, коли розміри об'єктів порівняні з довжинами хвиль де-Бройля електронів, фотонів та екситонів, що в них розповсюджуються.

Однією з головних причин зміни фізичних та хімічних властивостей малих частинок є зростання відносної частки «поверхневих» атомів зі зменшенням розміру частинки. Ці атоми знаходяться в інших умовах порівняно з атомами об'ємної фази (координаційне число, симетрія локального оточення тощо). З енергетичної точки зору зменшення розмірів частинки приводить до зростання долі поверхневої енергії в її хімічному потенціалі. Найбільша різниця між властивостями масивних (об'ємних) матеріалів та наноматеріалами проявляється в їх магнітних властивостях. Зокрема, намагніченість (в розрахунку на один атом) і магнітна анізотропія наночастинок можуть бути суттєво більшими, ніж в масивних зразках, а температури Кюрі (T_C) або Неєля (T_N) для наночастинок та відповідних макроскопічних фаз можуть відрізнятися на кілька сотен градусів. Крім того у магнітних наноматеріалів виявлено ряд незвичайних властивостей – гігантський магнітоопір, аномально великий магнітокалоричний ефект тощо.

Магнітні властивості наночастинок визначаються багатьма факторами – хімічних складом, типом кристалічної ґратки та ступенем її дефектності, розміром та формою частинки, її морфологією (для структурно неоднорідних частинок), взаємодією частинок з матрицею, в якій вони знаходяться та сусідніми частинками. Змінюючи розміри, форму, склад та будову наночастинок, можна в певних межах керувати магнітними характеристиками матеріалів на їх основі. Однак, контролювати ці властивості при синтезі частинок вдається далеко не завжди, тому

властивості однотипних матеріалів можуть відрізнятися. Крім того, на магнітні властивості частинок впливають зовнішні умови – температура, тиск, а в ряді випадків і локальне оточення, тобто середовище, в якому знаходиться частинка: кристалічна або аморфна об'ємна матриця (для частинки), локальне кристалічне оточення (для окремого атома), підкладинка (для плівки).

Крім магнітовпорядкованих матеріалів (феромагнетиків, антиферомагнетиків або феромагнетиків), технологічне застосування знаходить також магнітне спінове скло – системи, в яких конкуренція між випадковими магнітними моментами приводить до магнітно неупорядкованого стану.

Перш за все визначимо основні поняття, що стосуються нанорозмірних об'єктів.

Нанооб'єкт – це фізичний об'єкт, який має принаймні один із розмірів в нанодіапазоні (не більше 100 нм), властивості якого сильно відрізняються від властивостей масивного матеріалу.

Нанотехнологіями називаються такі технології, які мають справи як з окремими нанооб'єктами, так і з матеріалами та пристроями на їх основі, а також з процесами, що в них протікають.

Наноматеріали – матеріали, основні фізичні характеристики яких визначаються нанооб'єктами, що в них містяться. Наноматеріали поділяють на компактні матеріали та нанодисперсії. Компактні матеріали представляють собою так звані наноструктуровані матеріали, тобто ізотропні за макроскладом матеріали, які мають періодичну структуру нанометрових розмірів[23,28]. Нанодисперсії складаються із однорідного середовища диспергування (вакуум, газ, рідина або тверде тіло) і нанорозмірних включень, розподілених в цьому середовищі та ізольованих один від одного. Відстань між нанoeлементами в таких дисперсіях може змінюватися від десятків нанометрів до десятих нанометра (нанопорошки, зерна яких розділені тонкими шарами легких атомів, які заважають їх агломерації).

Наночастинка – квазі-нульмірний (0D) нанооб’єкт, у якого всі характерні лінійні розміри мають один порядок величини (не більше 100 нм)[29]. Властивості наночастинок можуть принципово відрізнятися від властивостей ультрадисперсних порошків з розмірами зерен 0,5 мкм і більше. Як правило, наночастинки мають сфероїдальну форму. Наночастинки, в яких спостерігається впорядковане розташування атомів або іонів, називаються нанокристалітами. Наночастинки з вираженою дискретністю системи електронних рівнів називаються квантовими точками або штучними атомами (як правило, вони мають склад типових напівпровідникових матеріалів) [24,25].

Кластер – наночастинка розміром менше ніж 100 нм [30].

Нанострижні та нанодроти відносяться до квазі-одновимірних нанооб’єктів (1D). Принаймні один розмір в таких системах лежить в нанометровому діапазоні і перевищує інші розміри хоча б на порядок. До цього ж класу відносяться і квантові дроти [26].

До двовимірних (2D) об’єктів відносяться планарні структури - нанодиски, тонко плівкові магнітні структури, шари магнітних наночастинок тощо, в яких два розміри на порядок і більше перевищують третій, нанометровий, розмір.

В межах так званого молекулярного підходу наночастинки можуть розглядатися як гігантські псевдо молекули, які мають ядро і оболонку, а часто ще і зовнішні функціональні групи. Унікальні магнітні властивості зазвичай виникають в таких частинках при розмірі ядра 2-30 нм. Для магнітних наночастинок це значення за порядком величини співпадає з теоретичною оцінкою для найменших розмірів магнітного домену в більшості магнітних матеріалів (див. Таблицю 1.1).

Таблиця 1.1 – Характер зміни магнітних властивостей феромагнетику при зменшенні розмірів зразка від макроскопічного до атомного [1].

Назва об'єкту	Характерний розмір	Специфічні магнітні властивості
Макроскопічний (об'ємний зразок)	≥ 1 мкм	Спонтанна намагніченість нижче температури Кюрі T_C . Виникнення ненульового магнітного моменту може пригнічуватись в результаті виникнення доменної структури.
Мікроскопічний зразок	50-1000 нм	Магнітні характеристики сильно залежать від передісторії зразка, способу його виготовлення та обробки.
Однодоменні магнітні частинки (малі магнітні частинки в діелектричній матриці).	1-30 нм	Наявність температури блокування $T_b < T_C$, нижче якої магнітний момент частинки зберігає свою орієнтацію в просторі, а ансамбль частинок демонструє магнітний гістерезис. При температурі вище T_b . Частинки переходять в суперпарамагнітний стан. В області $T_b < T < T_C$ частинка має спонтанну намагніченість та ненульовий магнітний момент, що легко змінює орієнтацією а магнітному полі.
Окремий атом (іон)	$\approx 0,2$ нм	Звичайні парамагнітні властивості.

1.1 Однодоменність

Інтенсивні дослідження наночастинок як особливого класу об'єктів почалось саме з виявлення у них незвичайних магнітних властивостей. В 1930 році Френкель і Дорфман, використовуючи енергетичні міркування, показали, що частинки достатньо малого розміру мають бути однодоменними. В середині XX сторіччя теорія однодоменних частинок стала активно розроблятися, а пов'язані з нею явища стали досліджуватися експериментально. Ці дослідження виявили значне

збільшення коерцитивної сили феромагнетику при переході від багато доменної до одно доменної структури, що важливо при створення постійних магнітів. Результати розрахунку характерного розміру частинки (для різних магнітних матеріалів), при якому вона стає одно доменною, наведені в Таблиці 1.1.1.

Таблиця 1.1.1 – Критичний розмір (при кімнатній температурі) однодоменної сферичної частинки з аксіальною магнітною анізотропією.

Матеріал	Критичний діаметр, нм		
	За даними роботи [23]	За даними роботи [27]	За даними роботи [22]
Co	70	70	68
Ni	-	55	32
Fe	30	14	12
BaFe ₁₂ O ₁₉	-	-	580
Fe ₃ O ₄	-	128	-
γ- Fe ₂ O ₃	-	166	-
Nd-Fe-B	200	-	214
SmCo ₅	1500	-	1528

Представлені в таблиці значення критичного діаметру, при якому частинка переходить із багато доменного в одно доменний стан, розраховувалась для сферичних частинок з аксіальною магнітною анізотропією. Для інших видів анізотропії (кубічної, гексагональної тощо) і частинок іншої форми числові оцінки критичного діаметра однодоменності змінюються. Зокрема, не зменшуючи об'єму частинки, можна перевести її в одно доменний стан, надаючи їй форми, яка відрізняється від кулі, наприклад, витягнутого еліпсоїда. Експериментальне визначення критичного діаметру є непростою задачею. Можна безпосередньо спостерігати перехід від однодоменності до багатодоменності за допомогою магнітного силового мікроскопу, або квантового магнітного інтерферометра (μ-SQUID). Для частинки кобальту у формі плоского диску товщиною 20 нм за допомогою магнітного силового мікроскопу було отримано значення критичного

діаметру однодоменності 200 нм, а для еліптичних частинок тієї ж товщини частинки ставали однодоменними при розмірах 150 x 450 нм. Ці значення набагато більші за розрахункові (Таблиця 1.1.1).

Однодоменність не означає, що намагніченість обов'язково є однорідною по всьому об'єму частинки, вона означає лише відсутність доменних границь. Крім того, однодоменна частинка ще не є малою у сенсі наявності у неї специфічних магнітних характеристик.

Вважається, що значимі зміни характеристик компактного матеріалу відбуваються при зменшенні розмірів його частинок до такої величини, коли відношення числа поверхневих атомів $N_{\text{п}}$ до загального числа атомів N наближається до 0,5. Якщо припустити, що в поверхневому шарі товщиною Δr (параметр дефектності) число обмінних зв'язків вдвічі менше, ніж в об'ємі частинки, і що температура Кюрі прямо пропорційна до об'ємної густини обмінних зв'язків, то з аналізу експериментально отриманої залежності T_C від розміру частинок магнетиту було показано, що параметр дефектності Δr залежить від радіуса частинки r . Зокрема, для магнетиту $\Delta r \rightarrow 0$ при $r \geq 20$ нм. При зменшенні радіуса частинки параметр Δr суттєво зростає, і для $r = 2,5$ нм $\Delta r = 0,5$ нм. Тобто, чим менші розміри магнітних частинок, тим на більшу ефективну глибину проникають порушення їх регулярної структури.

1.2 Обмінне зміщення

Деякі з основних магнітних пристроїв, що знаходяться в передовій електроніці, такі як комп'ютери та МРЗ-плеєри, використовують ефект, який називається "обмінним зміщенням", щоб закріпити (або виправити) намагніченість опорного шару феромагнетика у фіксованому напрямку в просторі. Відносно

фіксованого напрямку намагніченості в опорному шарі можна вирівняти напрям намагніченості другого феромагнітного шару, який називається шаром сенсора, під довільним кутом.

Ефект обмінного зміщення вартий уваги з кількох причин. По-перше, звичайні феромагнітні матеріали мають не один, а два однаково переважні магнітні напрямки, які є колінеарними та лежать уздовж так званої "легкої осі". Таким чином, два рівних стійких напрямки намагнічування мають однакову енергію, і однакова величина зовнішнього поля необхідна для обертання намагніченості на 180° від одного легкого напрямку до іншого. Як показано на рис. 1.2.1, петля намагніченості феромагнетика є симетричною щодо нульового поля.

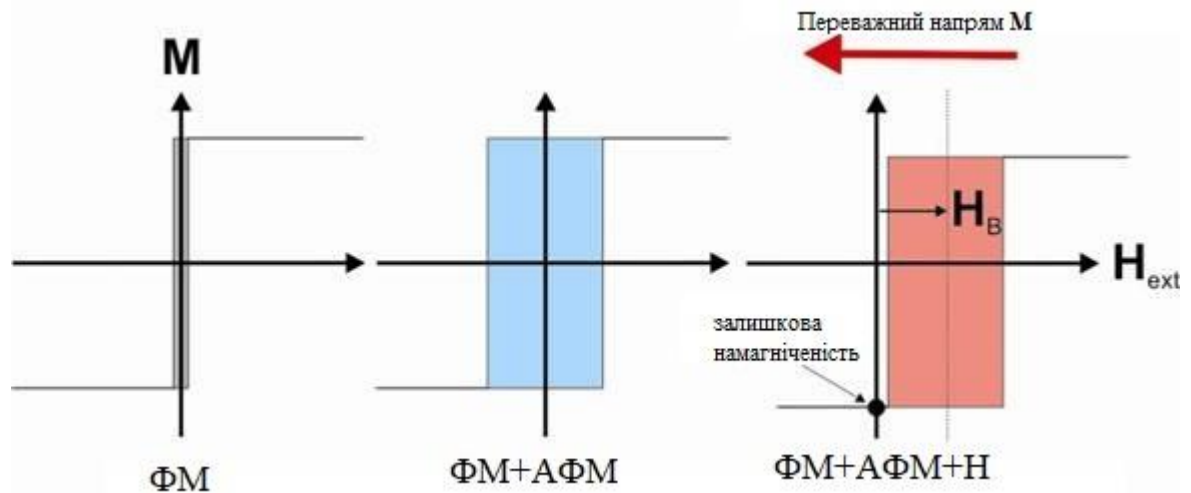


Рисунок 1.2.1 – Петлі намагнічування на легких осях феромагнітної (ФМ) плівки, ФМ-плівки, вирощеної на антиферромагнетика (АФМ), та «сендвіч» ФМ/АФМ, підготовлений у полі H .

На рис. 1.2.1 в правій структурі ФМ є зміщеним з полем зміщення H_B . Поле зміщення вказує праворуч, тоді як переважний напрямок для M – ліворуч, оскільки структура легше переходить у цей напрям. Зауважте, що петля також може бути асиметричною по вертикалі, оскільки деякі затиснуті моменти не обертаються у

напрямку до H_B , тобто вони залишаються вирівняними вздовж переважного напрямку M .

По-друге, той факт, що обмінне зміщення виникає через те, що ферромагнетик підтримує зв'язок із антиферромагнетиком, викликає здивування, оскільки ми вважаємо, що антиферромагнетик є магнітно нейтральними. Дійсно, коли ферромагнетик просто нарощується поверх антиферромагнетика, обмінний зв'язок між двома системами призводить лише до підвищеної коерцитивності ферромагнетика (рис. 1.2.1). Зазвичай це пояснюється підвищеною коерцитивністю "міжфазових спінів", які потрібно перетягувати зовнішнім полем. Однак петля ферромагнітного гістерезису все ще симетрична, що вказує на два еквівалентні легкі напрямки. Якщо, з іншого боку, система антиферромагнетик-ферромагнетик вирощується в магнітному полі або після зростання відпалюється в магнітному полі до температур вище температури Нееля антиферромагнетика, петля гістерезису стає асиметричною і зміщується (рис. 1.2.1). В правій структурі ФМ є зміщенням з полем зміщення H_B . Поле зміщення вказує праворуч, тоді як переважний напрямок для M – ліворуч, оскільки структура легше переходить у цей напрям. Зауважте, що петля також може бути асиметричною по вертикалі, оскільки деякі затиснуті моменти не обертаються у напрямку до H_B , тобто вони залишаються вирівняними вздовж переважного напрямку M .

Цей односпрямований зсув називається обмінним зміщенням і відображає той факт, що тепер є кращий напрям для намагніченості у ферромагнетику. Намагніченість ферромагнетика закріплена антиферромагнетиком у цьому напрямку.

Насправді, для правильно розробленого ферромагнетику з обмінним зміщенням петля намагніченості зміщується настільки, що після застосування зовнішнього поля в будь-якому напрямку, залишковий напрямок намагніченості завжди залишатиметься в тому ж напрямку.

1.3 Ефект гігантського магнітоопору

Ефект гігантського магнітоопору - це зміна електропровідності в системі металевих шарів, коли зовнішнє магнітне поле змінює намагніченість феромагнітних шарів відносно один одного. Паралельне розташування, як це зображено на рисунку 1.3.1(a), зазвичай має нижчий опір, ніж антипаралельне вирівнювання (рисунок 1.3.1(b)).

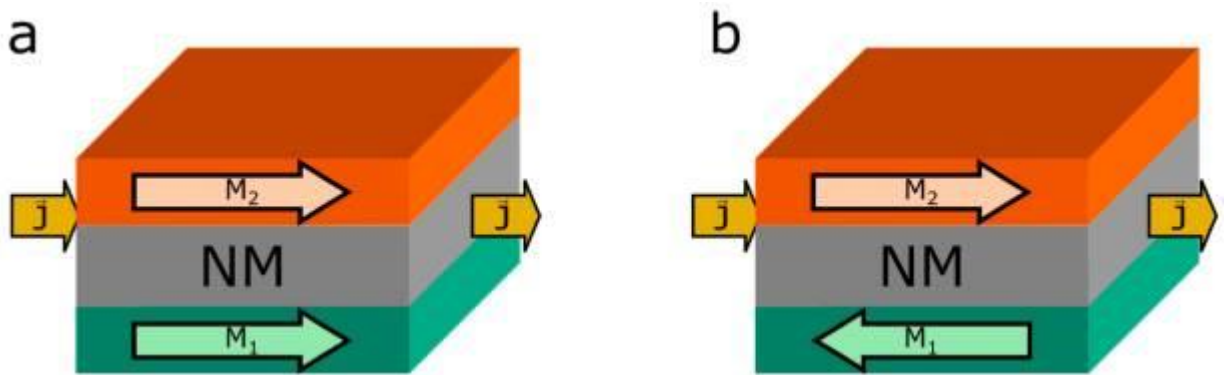


Рисунок 1.3.1 – Напрямок намагніченості в шаровій магнітній структурі

Минуло майже 30 років, як відбулося одне з найбільш захоплюючих досягнень фізики твердого тіла - відкриття Грюнбергом та Фертом у 1988 році ефекту гігантського магнітоопору (ГМО). У системах тонких металевих плівки вони спостерігали, що намагніченість сусідніх феромагнітних плівок, розділених тонким немагнітним прошарком, мимовільно вирівнюється паралельно або антипаралельно, залежно від товщини прошарку. Орієнтація намагніченості у феромагнітних шарах сильно впливає на опір системи. Паралельна орієнтація характеризується електричним станом низького опору, тоді як антипаралельна орієнтація - станом високого опору. Завдяки тому, що товщина проміжного шару визначає початкову конфігурацію, спочатку може бути реалізована антипаралельна

орієнтація. Принадність цієї системи полягає в тому, що вона дає змогу визначати напруженість зовнішнього магнітного поля в електричних блоках між двома електричними станами опору. Це відкриття ініціювало широку дослідницьку діяльність в цій галузі з метою розуміння основи фізичного явища, а також для використання його технологічного потенціалу. За надзвичайно короткий період, всього лише десятиліття, пролягає між відкриттям ефекту GMR та його першою комерційною реалізацією у вигляді датчиків магнітного поля та зчитувальних головок жорсткого диска. На сьогодні спектр успішних застосувань технології GMR вражає широкий, починаючи від застосувань у повітряній, космічній або автомобільній промисловості, неруйнівного тестування матеріалів або функцій компаса в мобільних телефонах, до біомедичних методів, таких як біометричні вимірювання очей та біосенсиори, наприклад, для виявлення вірусів. Таким чином, потенціал магніторезистентних технологій далеко не вичерпаний.

В даний час основна фізична суть ефекту ГМО і міжшаровий обмінний зв'язок добре зрозумілі. Тим не менш, якщо говорити про деталі, то можуть виникнути розбіжності між експериментальними спостереженнями та теоретичними моделями: реалістичний теоретичний опис розсіювання електронів на розривах решітки, розладах чи дефектах все ще є вирішальним фактором.

1.4 Суперпарамагнетизм

Ще однією чудовою властивістю наночастинок, яке дозволило їх експериментально виявити, є суперпарамагнетизм.

Суперпарамагнетизм – це форма магнетизму, проявляється дрібними ферромагнітними або ферримагнітними наночастинками. При розмірах менше ста нанометрів наночастинки є однодоменними частинками, що дозволяє наближено розглядати намагніченість наночастинок як один гігантський магнітний момент шляхом сумування окремих магнітних моментів кожного складового атома. Це наближення називається "наближенням макроспіна". Коли наночастинки досить малі, енергетичні бар'єри для зворотної намагніченості, що є пропорційними об'єму зерна, відносно низькі порівняно з тепловою енергією. Маючи достатню кількість теплової енергії, їх намагніченість може випадково міняти напрямок за короткі проміжки часу, а час між двома поворотами в напрямку називається часом релаксації Нееля. Суперпарамагнітний стан відноситься до того, як середня намагніченість наночастинок усереднюється до нуля, коли зовнішнє магнітне поле не прикладається і час вимірювання намагніченості наночастинок більше, ніж час релаксації Нееля. При застосуванні зовнішнього магнітного поля наночастинки намагнічуються як парамагнетики, але з значно більшою сприйнятливістю.

Хоча будь-який ферромагнетик чи ферромагнітний матеріал може проявляти парамагнітну поведінку, різниця полягає в тому, що це зазвичай відбувається вище температури Кюрі, тоді як у суперпарамагнетиків це відбувається нижче температури Кюрі.

Наночастинки зазвичай мають магнітну анізотропію, тобто вони мають переважний напрямок для вирівнювання намагніченості. Як результат, магнітний момент, як правило, має лише дві стійкі, паралельні орієнтації, розділені енергетичним бар'єром. Дві стійкі орієнтації визначаються як "легка вісь" наночастинок. Теплова енергія призводить до того, що наночастинки випадковим чином перевертають напрямок їх намагніченості, а середній час між двома поворотами, або час релаксації Нееля τ_N , визначається рівнянням Нееля-Арренія:

$$\tau_N = \tau_0 \left(\frac{KV}{k_b T} \right)$$

де τ_0 – час спроби або період спроби, і є характеристичною тривалістю часу для матеріалу, зазвичай знаходиться в межах від 10^{-9} до 10^{-12} ; K – густина енергії магнітної анізотропії наночастинки, V – об'єм. Таким чином KV – енергетичний бар'єр для повороту вектора намагніченості; k_b – константа Больцмана; T – температура.

Інший фактор, що є важливим при дослідженні явища парамагнетизму - це час вимірювання τ_m . Коли час вимірювання набагато менше, ніж час релаксації Нееля ($\tau_m \ll \tau_N$), виникає блокований стан, в якому вимірювана намагніченість є лише миттєвою намагніченістю на початку вимірювання, оскільки не було відхилення напрямку. У такому стані наноматеріали поведуться як звичайний парамагнетик, але зі значно більшою сприйнятливістю. Коли час вимірювання набагато більше, ніж час релаксації Нееля ($\tau_m \gg \tau_N$), це призводить до надпарамагнітного стану, в якому чистий момент дорівнює нулю через коливання намагніченості. Ці два стани проілюстровані на рис. 1.4.1.

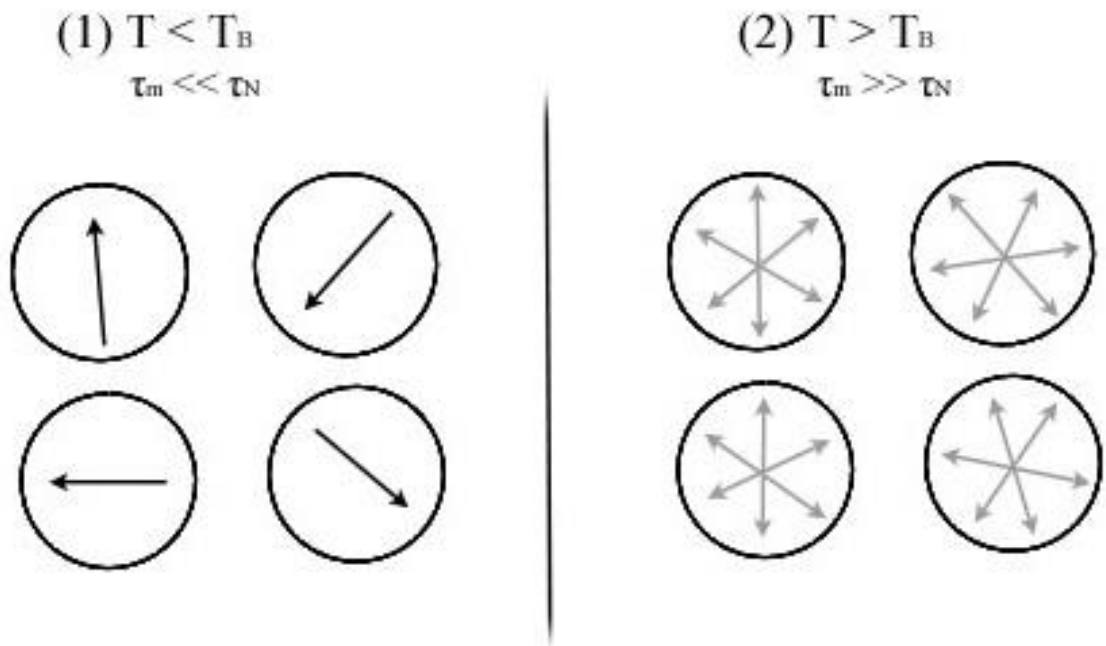


Рисунок 1.4.1 – Орієнтація магнітних моментів в однодоменних частинках.

Рисунок 1.4.1(1) ілюструє заблокований стан при температурі, нижчій від температури блокування, при якій магнітний момент кожної частинки добре визначений. Рисунок 1.4.1(2) показує суперпарамагнітний стан при температурах вище температури блокування. У такому стані напрямок намагніченості постійно перевертає напрямки, внаслідок чого спостерігається нульовий момент.

Температура блокування T_B , - це температура між заблокованим та надпарамагнітним станами, або температура, при якій $\tau_m = \tau_N$. Вона може бути обчислена за наступним рівнянням:

$$T_B = \frac{KV}{k_B \ln \frac{\tau_m}{\tau_0}} \quad (1.4.1)$$

Чим більший магнітний момент частинки, тим менше магнітне поле H_s необхідно для спостереження явища насиченості намагніченості. В першому наближенні величину H_s (поле насичення) можна оцінити за формулою:

$$\mu_{eff} H_s \approx k_B T \quad (1.4.2)$$

де μ_{eff} – ефективний магнітний момент частинки;

H_s – магнітне поле насичення;

k_B – константа Больцмана.

Для парамагнетика $Gd(SO_4)_3 \cdot H_2O$ ефективний магнітний момент іона Gd^{3+} дорівнює:

$$\mu_{eff} = 7\mu_B \quad (1.4.3)$$

де μ_B - магнетон Бора.

Тоді, значення H_s для цього парамагнетика при кімнатній температурі становитиме $H_s \approx 300k_B / 7 \approx 10^6$ Е. Для частинки з ефективним магнітним моментом $10^4 \mu_B$ поле насичення зменшиться до 10^3 Е. Для суперпарамагнетиків явище насичення кривої намагніченості спостерігається в полях порядку 1 Е. Суперпарамагнетизм — вид магнетизму, властивий мікроскопічним і

наноскопічним частинками феромагнітних матеріалів, при якому магнітний момент однодоменної частинки внаслідок теплових флуктуацій спонтанно і випадково змінює свою орієнтацію. За відсутності зовнішнього магнітного поля суперпарамагнетики мають у середньому нульовий магнітний момент, тобто поведуться як парамагнетики, хоча з великою магнітною сприйнятливістю.

Характерною ознакою суперпарамагнетика є також відсутність магнітного гістерезису та наявність теплових флуктуацій магнітного моменту наночастинки (як і в звичайному парамагнетикі).

В найпростішому варіанті модель ідеального суперпарамагнетика описує систему із N ідентичних не взаємодіючих частинок з магнітним моментом μ_{eff} . Вважається, що магнітний момент частинки достатньо великий для того, щоб його взаємодію з магнітним полем можна було розраховувати без врахування квантових ефектів. У випадку ізотропних частинок, їх рівноважна намагніченість описується формулою Ланжевена.

$$\langle M \rangle = N \mu_{eff} \left[\text{cth} \left(\frac{\mu_{eff} H}{k_B T} - \frac{k_B T}{\mu_{eff} H} \right) \right] \quad (1.4.4)$$

При виведенні рівняння (1.4.4) вважалося, що одиночні частинки є магнітно ізотропними, тобто всі напрями їх магнітних моментів енергетично еквівалентні, але ця умова майже ніколи не виконується. Якщо частинки магнітно анізотропні, розрахунок рівноважної намагніченості ускладнюється. За природою факторів, які викликають нееквівалентність напрямів магнітних моментів, розрізняють магнітокристалічну анізотропію; анізотропію форми; анізотропію, пов'язану з внутрішніми напругами та зовнішніми впливами; обмінну анізотропію тощо.

Для наночастинок особливу роль грає поверхнева анізотропія, яка пропорційна площі поверхні частинки, а не її об'єму. Причиною появи поверхневої анізотропії є порушення симетрії локального оточення і зміна кристалічного поля,

яке діє на магнітні іони, розташовані на поверхні. Найпростішим видом магнітної анізотропії є одноосна анізотропія.

Анізотропія називається одноосною, якщо у магнетика є тільки одна вісь легкого намагнічування. Вісь легкого намагнічування відповідає такому напрямку вектора намагніченості відносно кристалічної ґратки, при якому енергія магнітно анізотропного середовища має найменше значення.

В загальному випадку рівняння для енергії одноосної магнітної анізотропії записується у виді суми двох вкладів:

$$E(\theta) = (K_v V + K_s S) \sin^2 \theta \quad (1.4.5)$$

де K_v - константа об'ємної анізотропії;

V - об'єм частинки;

K_s - константа поверхневої анізотропії;

S - площа поверхні частинки;

θ - кут між напрямом магнітного моменту m частинки та віссю анізотропії.

За відсутності внеску в анізотропію від поверхні кутова залежність енергії частинки приймає вигляд:

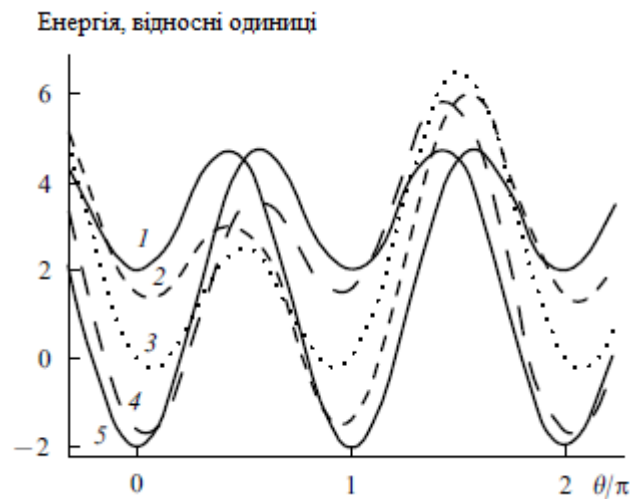
$$E(\theta) = K_v V \sin^2 \theta \quad (1.4.6)$$

Якщо зовнішнє магнітне поле і поверхнева анізотропія відсутні, то мінімуму енергії частинки відповідає орієнтація магнітного моменту m вздовж осі анізотропії. В цьому випадку два сусідніх мінімуми розділені енергетичним бар'єром висотою $K_v V$. У зовнішньому магнітному полі H , прикладеному під кутом ψ до осі анізотропії, енергія частинки дорівнює

$$E(\theta) = K_v V \sin^2 \theta - M_s V H \cos(\theta - \psi) \quad (1.4.7)$$

Вважаємо, що частинка намагнічена однорідно, і її магнітний момент $m = M_s V$.

Залежність енергії частинки від кута θ при різних значеннях кута ψ показана на рис.1.4.2 для $K_v = 4,5 \cdot 10^5$ Дж·м⁻³, $V = 10^3$ нм³, $M_s = 1,4 \cdot 10^6$ А·м⁻¹, $H = 10^5$ А·м⁻¹. Видно, що в околі $\theta = 0$, $\theta = \pi$ і $\theta = 2\pi$ є три мінімуми, які розділені нееквівалентними бар'єрами. У випадку $\psi = 0$ і $\psi = \pi$ (криві 1 і 5) бар'єри еквівалентні.



$$\psi = 180^\circ(1), 135^\circ(2), 90^\circ(3), 35^\circ(4), 0^\circ(5).$$

Рисунок 1.4.2 – Кутова залежність енергії одноосної магнітної частинки $E(\theta)$ при різних орієнтаціях зовнішнього магнітного поля H .

В загальному випадку при вмиканні зовнішнього магнітного поля для повороту магнітного моменту частинки в орієнтацію, що відповідає мінімуму енергії, треба подолати енергетичний бар'єр $\Delta E = K_v V$. Формула для характерного часу теплових флуктуацій магнітного моменту однодоменної частинки з одноосною анізотропією за умови $\Delta E / (k_B T) \geq 1$:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (1.4.8)$$

Множник τ_0 залежить від багатьох параметрів – температури, гіромагнітного відношення, намагніченості насичення, констант анізотропії, величини енергетичного бар'єру тощо. Але для спрощення τ_0 часто вважають постійною величиною, яка лежить в діапазоні $10^{-9} - 10^{-13}$ с.

Формула (1.4.8) визначає характерний час встановлення теплової рівноваги в системі не взаємодіючих одно доменних магнітних частинок. При високих температурах $\Delta E/(k_B T) \ll 1$; час переходу системи до стану з мінімальною енергією стає малим в порівнянні з характерним часом вимірювання $\tau_{вим}$, і система не має проявляти магнітного гістерезису. У випадку, коли $\Delta E/(k_B T) \gg 1$ для переходу системи до рівноважного стану може знадобитись дуже великий час, який сильно залежить від розміру частинок. Так, при $\tau_0 = 10^{-9}$ с, $K_V = 10^5$ Дж·м⁻³ і $T = 300$ К для магнітно анізотропної сферичної частинки діаметром 11,4 нм отримуємо значення $\tau = 10^{-1}$ с, а для такої ж частинки діаметром 14,6 нм $\tau = 10^6$ с.

Якщо $\tau_{вим} \gg \tau$, система знаходиться в суперпарамагнітному стані и швидко досягає рівноважної намагніченості при зміні температури або зовнішнього поля. При $\tau_{вим} \ll \tau$ при зміні зовнішнього магнітного поля система не встигає прийти до нового рівноважного стану за час $\tau_{вим}$ і її намагніченість не змінюється. Випадку $\tau = \tau_{вим}$ відповідає температура блокування T_b . Якщо $\tau_{вим} = 100$ с. (характерний час для статичних магнітних вимірювань) і $\tau_0 = 10^{-9}$ с, умова $\tau = \tau_{вим}$ в рівнянні (1.4.8) дає $K_V V \approx 25,3 k_B T$. Звідки температура блокування:

$$T_b = \frac{K_V V}{25 k_B} \quad (1.4.9)$$

Формула (1.4.9) дає температуру блокування для випадку нульового магнітного поля. Зі збільшенням магнітного поля температура блокування зменшується за степеневим законом

$$T_b(H) = T_b(0) \left(1 - \frac{H}{H_C}\right)^\kappa \quad (1.4.10)$$

де $\kappa=2$ для малих магнітних полів та $\kappa=2/3$ для великих полів, $H_C = 2K/M_S$.

Експериментальні дані, отримані для наночастинок магнетиту, показують, що при збільшенні поля від 0 до 700 Е температура блокування зменшується від 140 К до 75 К. Причому нижче 50Е співвідношення (1.4.10) достатньо добре виконується з показником $\kappa=2$, а в полях від 50 до 700 Е – при $\kappa=2/3$.

При дослідженні магнітних властивостей зразків, які містять наночастинок, як правило, вимірюють криву намагніченості поки не буде досягнуто намагніченість насичення (рис. 1.4.3). Для визначення температурної залежності магнітного моменту m проводять два типи вимірювань – охолодження в нульовому магнітному полі (Zero-Field Cooling, ZFC) та охолодження в ненульовому полі (Field cooling, FC). В методиці ZFC зразок охолоджують (як правило до температури рідкого гелію) за відсутності магнітного поля, а потім включають невелике магнітне полі для вимірювань (1-100 Е) і починають повільно збільшувати температуру, реєструючи значення магнітного моменту m_{ZFC} . Методика FC відрізняється від ZFC тільки тим, що зразок охолоджують в ненульовому магнітному полі. Для магнітних наночастинок криві $m_{FC}(T)$ та $m_{ZFC}(T)$ як правило співпадають при достатньо високих температурах, але починають відрізнятися нижче деякої температури T_n (температура незворотності). Крива $m_{ZFC}(T)$ має максимум при деякій температурі T_{max} , а крива $m_{FC}(T)$ як правило, монотонно спадає до самих низьких температур (рис. 1.4.4).

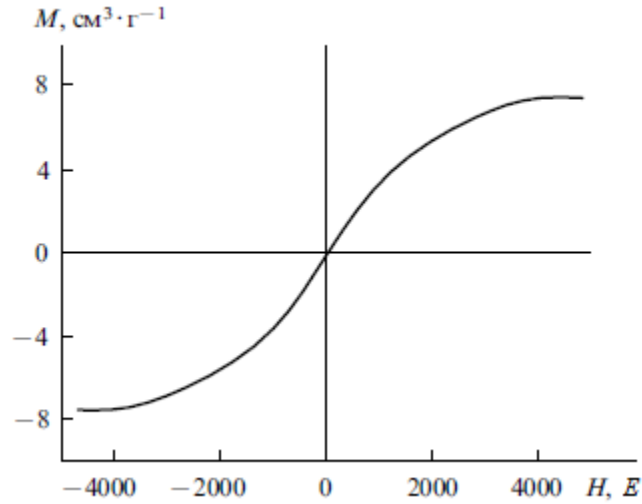


Рисунок 1.4.3 – Залежність намагніченості від величини магнітного поля (при 295 К) для зразка, що містить наночастинки γ - Fe_2O_3 в поліетиленовій матриці.

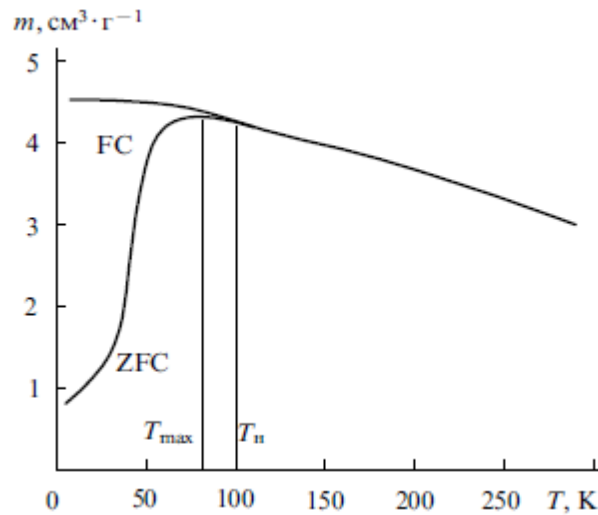


Рисунок 1.4.4 – Криві температурної залежності магнітного моменту (ZFC та FC вимірювання) для зразка, що містить наночастинки γ - Fe_2O_3 в поліетиленовій матриці.

В багатьох випадках додатково вимірюють залежність намагніченості від прикладеного поля при різних температурах (рис. 1.4.5).

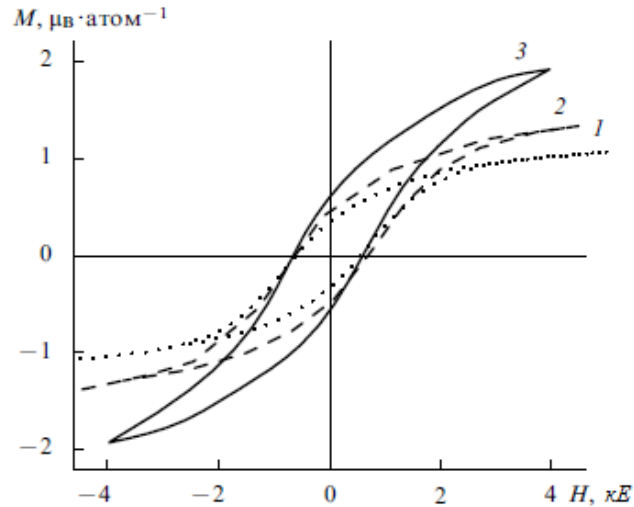


Рисунок 1.4.5 – Залежність намагніченості від величини магнітного поля при 295 К (1), 77 К (2), 4,2 К (3), для зразка, що містить наночастинки Со (4 мас.%) в поліетиленовій матриці.

Для аналізу магнітних властивостей використовують також дані електронного магнітного резонансу та месбаурівської мікроскопії.

Для ідеалізованої системи, яка містить однакові наночастинки з одноосною анізотропією і випадковою орієнтацією осей легкого намагнічування, різниця температурних залежностей $m_{FC}(T)$ та $m_{ZFC}(T)$ на якісному рівні впливає із рівняння (1.4.7) та рис. 1.4.2. У випадку нульового поля при охолодження нижче температури блокування магнітні моменти частинок орієнтуються вздовж їх осей легкого намагнічування ($\theta = \psi = 0$ в рівнянні (1.4.7)), при цьому загальний магнітний момент системи дорівнює нулю як на початку, так і в кінці процесу охолодження. При включенні зовнішнього магнітного поля H магнітним моментам, для яких $\theta - \psi < 90^\circ$ (див. рівняння (1.4.7)) не треба долати енергетичних бар'єр, і вони повертаються в положення з мінімальною енергією, створюючи ненульову намагніченість системи. Так, для кривої $\psi = 35^\circ$ на рис.1 кут повороту складає 29° . З іншого боку, магнітні моменти, для яких $\theta - \psi > 90^\circ$ відділені від мінімуму енергії

потенціальним бар'єром, подолати який вони можуть лише за дуже великий час (див. рівняння (1.4.8)). Тому для випадку ZFC вимірювань при $T < T_b$ система опиняється в метастабільному стані з невеликим сумарним магнітним моментом $M_s^2 H / (3K_v)$, який не залежить від температури. При $T = T_b$ система має стрибком переходити в стабільний суперпарамагнітний стан з магнітним моментом:

$$m_{ZFC} = M_s^2 V H / (3k_B T) \quad (1.4.11)$$

В експериментальних дослідженнях при $T = T_b$ різкої зміни намагніченості ніколи не спостерігають, оскільки завжди присутній розкид частинок за розмірами та іншими характеристиками. Маленькі частинки переходять в суперпарамагнітний стан при більш низькій температурі, ніж більші частинки, і тому стрибок намагніченості «розмивається». Температура, яка відповідає максимуму кривої $m_{ZFC}(T)$ приблизно співпадає з середньою температурою переходу частинок в суперпарамагнітний стан, яка відповідає максимуму розподілу всіх частинок за розмірами по об'єму V .

При $M_s^2 V H \gg k_B T$ і випадковій орієнтації осей легкого намагнічування частинок формула (1.4.11) справедлива і для $T > T_b$.

При FC вимірюваннях охолодження зразка відбувається у ненульовому магнітному полі, і намагніченість при всіх температурах вище T_b визначається формулою (1.4.11). При $T < T_b$ система вже не може змінити свою намагніченість за час вимірювання. Тому магнітний момент в FC методиці при $T < T_b$ дорівнює:

$$m_{FC} = M_s^2 V H / (3k_B T_b) = \text{const} \quad (1.4.12)$$

Для системи, яка складається із однодоменних частинок з дисперсією за розмірами, формою тощо, криві $m_{ZFC}(T)$ та $m_{FC}(T)$ розділяються не при $T = T_b$, а при більш високій температурі $T_n > T_b$, яка називається точкою незворотності. Іншою характерною точкою на кривій $m_{ZFC}(T)$ є температура T_{max} , яку часто ототожнюють з температурою блокування системи T_b . При температурі нижче T_b спостерігається зростання $m_{ZFC}(T)$, яке зазвичай виходить на насичення, або має максимум в залежності від взаємодії між частинками, а також швидкостей нагрівання та охолодження зразка.

Різниці між кривими $m_{ZFC}(T)$ та $m_{FC}(T)$ спостерігаються не тільки в системах магнітних наночастинок, але і в макроскопічних магнетиках з елементами неупорядкованості (фрустрацій обмінних зв'язків, топологічним безладом, дефектами структури, тощо) і навіть у впорядкованих феромагнетиках зі значною магнітною анізотропією.

Теоретичне дослідження магнітного гістерезису в наночастинках є дуже складним, оскільки це нелінійне, нерівноважне та нелокальне явище, яке пов'язане з існуванням енергетичних мінімумів та максимумів, обумовлених магнітною анізотропією, яке складним чином залежить від зовнішнього магнітного поля. Магнітний гістерезис, інакше відомий як петля гістерезису, є відношенням намагнічувальної сили до щільності магнітного потоку феромагнітного матеріалу. Викривлення петлі гістерезису характерне для типу матеріалу, що розглядається, і може змінюватись за розмірами та формою (тобто вузькою чи широкою). Цикл можна генерувати за допомогою датчика ефекту Холла для вимірювання величини магнітного поля в різних точках: в присутності магнітного поля, під час винесення з магнітного поля і коли застосовується сила для приведення магнітного потоку до нуля. Результати, які дають відносно прості теоретичні моделі рідко дають

прийнятний опис реальних магнітних матеріалів, оскільки не враховують їх мікроструктуру, зокрема, вплив границь і дефектів на локальну намагніченість.

Найбільший успіх в дослідженні впливу внутрішньої будови (мікроструктури) наночаститнок на магнітні характеристики реальних матеріалів досягнуто при використанні числових методів розрахунку в рамках теорії мікромагнетизму. Навіть якщо мікрочастинка має бездефектну кристалічну структуру, різне локальне оточення атомів на границі частинки і всередині неї приводить до неоднорідної намагніченості частинки та спотворенню ідеальної магнітної структури. Розрахунки показують, що при скінченній температурі намагніченість зменшується від центра частинки до її границі. При цьому магнітний момент кожного окремого поверхневого атома може бути більшим, ніж у атомів в об'ємі. Зменшення намагніченості на поверхні частинки в порівнянні з її об'ємом обумовлено пониженою енергією поверхневих спін-хвильових збуджень, іншими словами, більш вираженою дією теплових флуктуацій на поверхні. Збільшення магнітного моменту поверхневих атомів можна пояснити в рамках зонної теорії зменшенням координаційного числа, і як наслідок, звуженням відповідної енергетичної зони і збільшенням щільності енергетичних станів. Цим самим, скоріш за все, пояснюється випадки виникнення магнітного впорядкування в наночастинках металів, об'ємні аналоги яких не є магнітними. Якісна ізотермічна залежність коерцитивної сили від H_C від характерного розміру магнітних частинок показана на рис. 1.4.6.

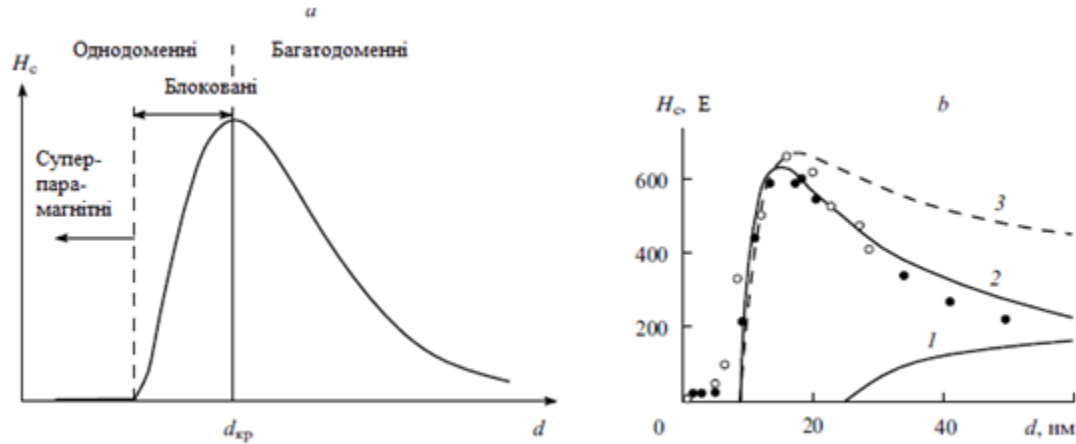


Рисунок 1.4.6 – Якісна (а) та кількісна (б) залежність коерцитивної сили H_C від діаметру частинки.

Якісна залежність (рис. 1.4.6(а)) випливає із простої моделі однодоменних частинок. Експериментальні (точки) та розрахункові (криві 1-3) залежності для наночастинок заліза наведено на рисунку 1.4.6(б). Експериментальні значення отримані для частинок заліза в оксидних матрицях Al_2O_3 (світлі точки) та SiO_2 (темні точки). Розрахунок проводився для $K_S = 4 \cdot 10^{-4} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$ та $K_V = 5 \cdot 10^4 \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3}$. 1 – кубічна об'ємна анізотропія, 2 – аксіальна поверхнева анізотропія, 3 – одночасне врахування аксіальної поверхневої та об'ємної анізотропії.

Зростання H_C при зменшенні розміру частинки випливає із моделі Стонера – Вольфарта, відповідно до якої спіни атомів, які утворюють наночастинку, обертаються когерентно, тобто узгоджено. Із експерименту відомо, що коерцитивна сила в реальних магнітних матеріалах, включаючи наноматеріали, навіть при дуже низьких температурах суттєво менша за граничні теоретичні значення. Одна із причин полягає в тому, що під дією зовнішнього магнітного поля спіни атомів, які утворюють наночастинку, можуть повертатися не тільки когерентно, а й більш складним чином, утворюючи спінові моди: вихори (рис. 1.4.7), віяла, тощо. Виникнення некогерентних спінових мод полегшується, якщо наночастинки

утворюють агломерати (наприклад, ланцюжки). Когерентне обертання, мабуть, може реалізовуватись тільки в повністю бездефектних однорідних частинках з нульовою поверхневою анізотропією.

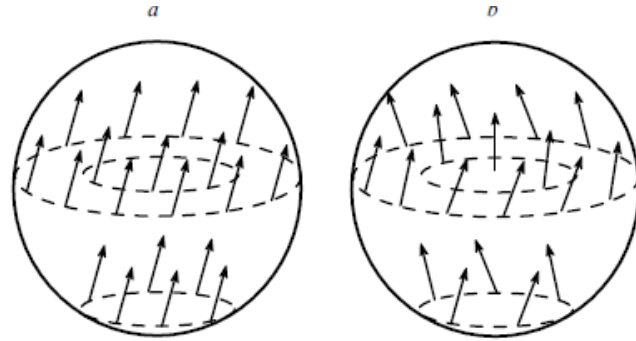


Рисунок 1.4.7 – Найпростіші спінові моди, які утворюються при перемагнічуванні однодоменної частинки: *a* – когерентне обертання; *b* – вихрова мода.

Коерцитивна сила має бути тим менша, чим більше існує можливостей (механізмів) перевероту спінів. У багато доменних частинках такий переверот може бути додатково пов'язаний зі зміщенням границь доменів. При зменшенні розмірів частинок кількість доменів зменшується, і вплив міждоменних границь в процесах перемагнічування стає менш помітним. Тому аж до критичного розміру частинок ($d_{кр}$, рис. 1.4.6), коерцитивна сила зростає зі зменшенням d . Однак, при подальшому зменшенні розмірів частинки при переході до одно доменних частинок зростає роль теплових флуктуацій. Цим пояснюється зменшення H_C при $d < d_{кр}$ (рис. 1.4.6 (a,b))

Висновки до I-го розділу

Задача дослідження властивостей наночастинок охоплює широкий діапазон факторів, що на них впливають, та особливостей, пов'язаних з дослідженням нанорозмірних об'єктів. Тим не менш, отримані дані дозволяють широко варіювати області застосування наночастинок. Властивості, їм притаманні, роблять їх зручним засобом вирішення різноманітних проблем науки й техніки, які витратно або взагалі неможливо реалізувати за допомогою макроскопічних матеріалів.

Достатньо малі частинки можна вважати однодоменними. Це означає, що в частинці відсутні доменні границі. При цьому, слід пам'ятати, що ця частинка не обов'язково буде мати однорідну намагніченість. Подальші дослідження показали, що частинка стає однодоменною при певному, так званому «критичному», розмірі. Відповідно, частинки різного складу мають різний критичний розмір.

В однодоменних частинках можна спостерігати явище суперпарамагнетизму. Воно виникає при проходженні частинкою температури блокування, тобто температури, що відмежовує надпарамагнітний стан від звичайного, фіксованого.

Також практичну значущість мають явища гігантського магнітоопору та обмінного зміщення.

Знання про особливості поведінки наночастинок та явища, що виникають при дослідженні магнітних властивостей нанорозмірних об'єктів, дозволяють розглянути та обрати методику дослідження необхідних характеристик частинки.

РОЗДІЛ 2 ОГЛЯД МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Сонохімічний метод отримання наночастинок

Інтенсифікація швидкості хімічних реакцій в рідкому середовищі є однією з основних задач промислової хімії. Традиційно це досягається підвищенням концентрації реагентів, підвищенням температури або тиску, застосуванням дорогих каталізаторів.

Ультразвукова активація - один із сучасних способів прискорення протікання хімічних реакцій. Застосування ультразвуку дозволяє не тільки збільшити швидкість хімічної реакції, але і збільшує процент речовин, що прореагували в реакції. Піддаючи ультразвуковій кавітаційній обробці рідке середовище можна отримати хімічні реакції, неможливі в інших умовах.

Емульгація та диспергування реагентів в ультразвуковому реакторі значно збільшує поверхню проходження хімічної реакції. Можливе застосування ультразвукової активації в двофазних системах; в реакціях приєднання, заміщення; в металоорганічній хімії; в нафтохімії, в каталізі; в хімії полімерів; в різноманітних хімічних технологіях, в тому числі при виробництві наноматеріалів.

Потужні ультразвукові коливання – засіб активного впливу на тепло- і масообмінні процеси в рідині, на структуру і властивості твердих тіл, на швидкість та якість хімічних реакцій. Сонохімія – дослідницька область, яка вивчає те, як протікають хімічні реакції під впливом потужного ультразвукового випромінювання.

Застосування ультразвуку при виробництві наноматеріалів забезпечує чисельні позитивні ефекти. Перший напрям застосування – це використання ультразвуку при синтезі та осадженні наночастинок. Другий – це диспергування наночастинок в рідині для руйнування їх агломератів.

Розглянемо питання про те, як ультразвукове випромінювання може розривати хімічні зв'язки, прискорювати хімічні реакції та дифузію, ефективно диспергувати тверді речовини в рідині, а потім розглянемо унікальні продукти, які отримують при використанні ультразвукового випромінювання в матеріалознавстві, зокрема, при виробництві наноматеріалів.

Вплив ультразвукового випромінювання пов'язаний, в першу чергу, з розвитком такого ефекту як акустична кавітація, яка виникає в середовищі при розповсюдженні ультразвуку. Акустична кавітація представляє собою ефективний засіб концентрації енергії звукової хвилі низької щільності у високу щільність енергії, пов'язану з пульсаціями та захопуванням кавітаційних бульбашок [31]. Загальна картина утворення кавітаційної бульбашки наступна. В фазі розрідження акустичної хвилі в рідині утворюється розрив у виді порожнини, яка заповнюється насиченою парою даної рідини. В фазі стиснення під дією підвищеного тиску і сил поверхневого натягу порожнина захопується, а пара конденсується на границі розділу фаз. Через стінки порожнини в неї дифундує розчинений в рідині газ, який потім піддається сильному адіабатичному стисненню.

В момент захопування, тиск і температура газу досягає значних величин – по деяким даним до 100 МПа і 5000-25000 К [32]. Після захопування порожнини в оточуючій рідині розповсюджується сферична ударна хвиля, яка швидко затухає. Оскільки вибух відбувається менше ніж за наносекунду [33,34], при цьому також досягаються дуже високі швидкості охолодження, які перевищують 10^{11} К/с. Вибухи бульбашок також призводять до появи в рідині потоків, швидкість яких досягає 150 м/с.

Повертаючись до виробництва наноматеріалів, очевидно, що така швидкість охолодження ускладнює організацію і кристалізацію продуктів. З цієї причини, в усіх випадках, коли газова фаза реакції домінує (молекулярний попередник (прекурсор) – летюча сполука), під дією ультразвуку отримують аморфні

наночастинки [32]. Формування аморфних продуктів реакції при таких умовах зрозуміло, причина ж виникнення наноструктурованих продуктів є зовсім ясною. Одне із пояснень – це те, що швидка кінетика не дозволяє центрам кристалізації зростати – в кожній вибухаючій бульбашці формується декілька центрів, чис зростання обмежується раптовим вибухом. Якщо молекулярний прекурсор – нелетюча сполука, реакція відбувається у 200 нм кільці, що оточує вибухаючу бульбашку. [35]. В цьому випадку сонохімічна реакція відбувається в рідкій фазі. Продукти реакції – іноді наноаморфні частинки, а іноді – нанокристалічні. Це залежить від температури в зоні кільця, де відбувається реакція. Температура в цьому кільці нижче, ніж всередині вибухаючої бульбашки, але вище, ніж температура основного об'єму. В [35] температура в області кільця оцінена як 1900°C.

Якщо коротко, майже в усіх сонохімічних реакціях, які дають неорганічні продукти, були отримані наноматеріали. Вони відрізнялися за розміром, формою, структурою та по твердій фазі (аморфній або кристалічній), але завжди були нанорозмірними [32].

Було розроблено велику кількість методів отримання наночастинок. Існує, однак, чотири питання, пов'язаних з матеріалознавством и нанотенологіями, в яких сонохімічний метод є основоположним по відношенню до інших методів. Це такі чотири області

Отримання аморфних матеріалів. Хоча аморфні метали можуть бути отримані холодним загартуванням металів, коли мова йде про оксиди металів, швидкості охолодження, необхідні для багатьох оксидів, лежать далеко за межами тих, які можуть бути отримані методом холодного загартування. З цієї причини для створення аморфних продуктів у суміш добавляються скло утворюючі матеріали [36,37]. Коли сонохімічні методи використовуються для синтезу аморфних оксидів

металів (або сульфідів і інших халькогенідів), то нема необхідності добавляти такі скло утворювачі, і, в якості бонусу, аморфну продукти є нанорозмірними.

Введення наноматеріалів у мезопористі матеріали. Ультразвукові хвилі використовуються введення аморфних нанорозмірних каталізаторів у мезопори [38,39]. Детальне дослідження показує, що наночастинки при цьому осаджуються рівномірним шаром на внутрішніх стінках мезопор, без їх закупорювання. Порівняно з іншими методами, такими як просочення або термічне напилення, сонохімія показує кращі результати.

Осадження наночастинок на керамічні та полімерні поверхні. Сонохімія використовується для осадження різних наноматеріалів (металів, оксидів металів, напівпровідників) на поверхні керамічних і полімерних матеріалів. На поверхні формується рівномірний однорідний шар покриття. Наночастинки прикріплюються до поверхні за рахунок формування хімічних взаємодій з підкладкою і не можуть бути видалені промивкою.

Створення білкових мікро- і наносфер. Було показано, що будь-який білок (наприклад, поліглутамінова кислота) може набувати сферичної форми при обробці ультразвуком. Було також проілюстровано, що можна інкапсулювати ліки, такі як тетрациклін, в таку сферу. Дослідження показали, що сферичний білок є біологічно активним, хоча його біологічна активність зменшується. Процес сонохімічної *сферизації* відбувається всього за 3 хвилини, що швидше за будь-який інший процес [32].

Ще одне застосування ультразвуку – диспергування.

Наноматеріали, наприклад, оксиди металів або вуглецеві нанотрубки мають тенденцію до агломерації при перемішуванні в рідині, в той час як створення наноматеріалів потребує ефективного диспергування і отримання рівномірного розподілу наночастинок в рідині.

Для подолання сил зв'язку після змочування порошку необхідні ефективні способи де агломерації та диспергування. Ультразвукова дезінтеграція агломератів у водних і безводних суспензіях дозволяє повністю використовувати потенціал наноматеріалів. Дослідження на різних дисперсіях агломератів наночастинок з різним вмістом твердої частини продемонстрували значні переваги ультразвуку в порівнянні з іншими технологіями, такими як роторні мішалки, поршневі гомогенізатори, шарові млини та колоїдні млини. Наприклад, вуглецеві нанотрубки міцні та еластичні, але дуже злипаються. Їх важко диспергувати в рідких середовищах, таких як вода, етанол, масло тощо. Використання ультразвуку - ефективний метод для отримання дисперсії, яка складається з окремих нанотрубок за кілька хвилин.

Використання потужного ультразвуку при виробництві наноматеріалів вбагатьох випадках дає значні переваги, а іноді, буває єдиним ефективним способом вирішення проблем, пов'язаних з синтезом та подальшим використанням наноматеріалів.

2.2 Трансмісійна електронна мікроскопія

Трансмісійний електронний мікроскоп - дуже потужний інструмент для матеріалознавства. Високоенергетичний промінь електронів пропускається через дуже тонкий зразок, і дані, отримані в результаті взаємодії між електронами та атомами матеріалу можна використовувати для опису таких характеристик, як кристалічна структура та такі особливості структури, як розміщення та межі зерен. Також можна проводити хімічний аналіз. ТЕМ можна використовувати для вивчення наростання шарів, їх складу та дефектів у напівпровідниках. Висока роздільна здатність може бути використана для аналізу якості, форми, розміру та щільності квантових проводів та крапок.

ТЕМ працює на тих же основних принципах, що і світловий мікроскоп, але замість світла, як зрозуміло з назви, використовує електрони. Оскільки довжина хвилі електронів набагато менша, ніж у світла, оптимальна роздільна здатність для ТЕМ-зображень на багато порядків краща, ніж у світлового мікроскопа. Таким чином, ТЕМ можуть виявити найтонші деталі внутрішньої будови, в деяких випадках – порядку атомів.

Промінь електронів з електронного випромінювача фокусується в невеликий тонкий, когерентний промінь за допомогою лінзи-конденсатора. Цей промінь обмежений діафрагмою конденсатора, що виключає електрони з високим кутовим відхиленням. Коли промінь потрапляє на зразок, його частини розділяються в залежності від товщини та електронної прозорості зразка. Ця передана ділянка фокусується лінзою об'єктива у зображення на люмінофорі або камері пристрою з зарядовим зв'язком. Необов'язкові об'єктивні діафрагми можуть бути використані для посилення контрасту, блокуючи дифракційні електрони з високим відхиленням. Потім зображення, пропущене вниз по стовпчику через проміжні лінзи та лінзи проектора, збільшується (Рис 2.2.1).

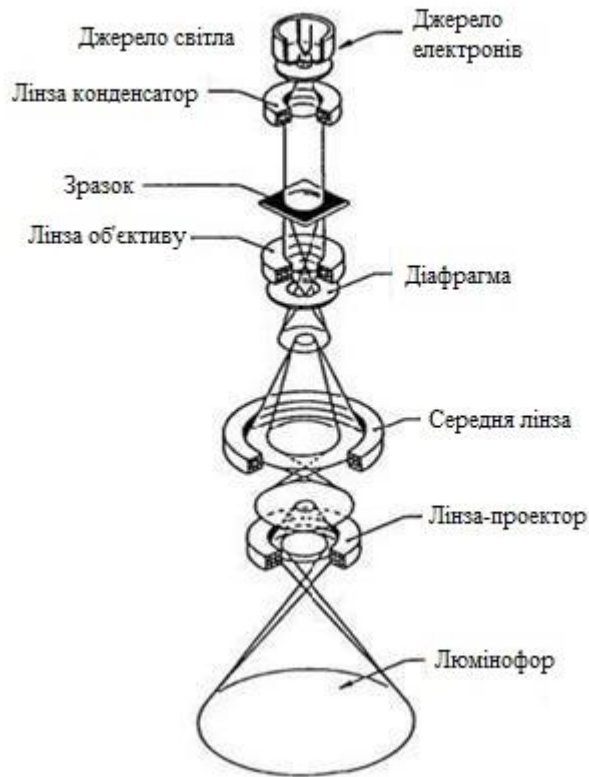


Рисунок 2.2.1 – Будова трансмісійного електронного мікроскопа

Зображення потрапляє на екран люмінофора і генерується світло, що дозволяє користувачеві бачити зображення. Більш темні ділянки зображення являють собою ті ділянки зразка, через які передається менше електронів, тоді як світлі ділянки зображення являють собою ті ділянки зразка, через які було передано більше електронів.

Рисунок 2.2.2 показує простий ескіз проходження променю електронів у TEM починаючи з верхньої точки і вниз по стовпчику до люмінофора. По мірі проходження електронів через зразок вони розсіюються по електростатичним потенціалом, що визначається складовими елементами в зразку. Після проходження зразка електрони прямують через електромагнітну об'єктивну лінзу, яка фокусує всі електрони, що були розсіяні з однієї точки зразка, на одну точку в площині

зображення. Також на рисунку 2.2.2 показано пунктирною лінією, де електрони, розсіяні в одному напрямку за зразком, збираються в одну точку. Це задня фокусна площина об'єктива і саме там формується дифракційна картина.

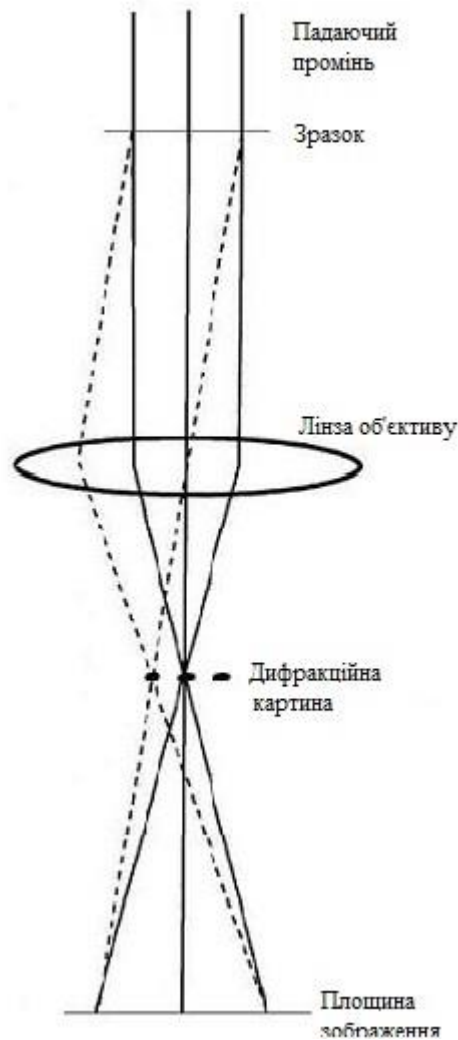


Рисунок 2.2.2 – Проходження променю електронів через TEM

Зразок TEM повинен бути досить тонким, щоб пропустити достатню кількість електронів для формування зображення з мінімальними втратами енергії, тому підготовка зразків є важливим аспектом аналізу TEM. Для більшості електронних матеріалів поширеною послідовністю методів підготовки є різання ультразвуковим диском, очищення та іонне фрезерування. Очищення - це техніка підготовки, яка робить зразок з тонкою центральною областю та зовнішнім ободом достатньої

товщини, щоб забезпечити зручність в роботі. Іонне фрезерування традиційно є завершальною формою підготовки зразків. У цьому процесі заряджені іони аргону прискорюються до поверхні зразка шляхом застосування високої напруги. Іонний удар по поверхні зразка видаляє матеріал в результаті передачі імпульсу.

2.3 Індуктивно-зв'язана плазмова атомно-емісійна спектроскопія

Індуктивно-зв'язана плазмова атомно-емісійна спектроскопія (ІЗП-АЕС) - це емісійна спектроскопія, яка кількісно визначає масовий відсоток металів у нанокompозитах метал-полімер. ІЗП-АЕС заснована на збудженні атомів металу (іонів нанокompозитів метал-полімерів) за допомогою плазми та аналізу довжини хвилі випромінювання електромагнітного випромінювання, що характерно для цього конкретного металу.

ІЗП-АЕС, яку іноді називають ІЗП-оптичною емісійною спектрометрією (ОЕС), стала найбільш часто використовуваною емісійною спектрометричною методикою. Плазма на основі аргону сумісна з водними аерозолями і забезпечує дуже високу теплову енергію для сушіння, дисоціації та атомізації зразків. Температура типової аргонової ІЗП становить 5500-6500 К, чого достатньо, щоб значною мірою зруйнувати молекулярні зв'язки, а також атомізувати та іонізувати більшість елементів, хоча і різної ступеня ефективності. Відносно висока чутливість детекторів атомно-емісійного спектрометра дає дуже високу чутливість і дуже широкий динамічний діапазон.

Стандартна конфігурація ІЗП включає пневматичний розпилювач для утворення аерозолів та розпилювальну камеру, яка виконує роль селектора для аерозольних крапель з максимальним діаметром відсічення. Коли аерозольні зразки потрапляють у плазму, вони швидко розчиняються, і частина атомів тимчасово збуджується. Коли збуджені електрони повертаються до свого основного стану,

вони випромінюють електромагнітну хвилю, характерну для зміни енергетичних станів, яка в сучасних інструментах фіксується детекторами пристроїв, що сполучені зарядом. Ці пристрої здатні одночасно контролювати великий діапазон довжин хвиль. Як правило, вимірюють багато аналітичних речовин і декілька довжин хвиль на зразок, і один або кілька внутрішніх стандартних речовин змішуються зі зразком в режимі онлайн під час аналізу для компенсації інтерференційних зразків-матриць та коливань чутливості приладу протягом аналітичного циклу.

ІЗП-АЕС підходить для широкого спектру елементів, оскільки високі температури забезпечують дуже хороші умови атомізації. Можна виявити всі метали та напівметали та навіть деякі неметали (наприклад, сірка, фосфор та йод). Одночасно спектрометри можуть обробляти від шести до тридцяти елементів, в залежності від кількості монохроматорів у детекторі. Типові межі виявлення коливаються від $0,01 \text{ мкг}^{-1}$ для Ca, Mn, Mg та Mo до 20 мкг^{-1} для As, Bi та Sn.

За допомогою ІЗП-АЕС можуть бути досліджені газоподібні, рідкі та тверді зразки. Рідини можна розпилити будь-яким стандартним розпилювачем. Також можливі потокові впорскування та онлайн з'єднання з хроматографічними пристроями. Гази, наприклад, гідриди металів, можуть надходити безпосередньо в плазму. Суха плазма та майже повне введення зразка призводять до значного підвищення меж виявлення. Для твердих зразків застосовують переважно методи суспензії з частинками діаметром менше 2 мкм.

2.4 Рентгенівська дифракція

Рентгенівська порошкова дифракція - це швидка аналітична методика, яка в основному використовується для фазової ідентифікації кристалічного матеріалу і може надати інформацію про одиничні розміри частинок. Матеріал, що аналізують, є дрібно подрібненим, гомогенізованим і середній об'ємний склад визначений.

Макс фон Лауе в 1912 р. Виявив, що кристалічні речовини діють як тривимірні дифракційні решітки для рентгенівських довжин хвиль, подібних інтервалу між площинами у кристалічній решітці. Рентгенівська дифракція зараз є загальною методикою вивчення кристалічних структур й відстаней між атомами.

Рентгенівська дифракція базується на конструкційній інтерференції монохроматичних рентгенівських променів та кристалічного зразка. Ці рентгенівські промені генеруються катодною променевою трубкою, фільтруються для отримання монохроматичного випромінювання, концентруються та спрямовуються до зразка. Взаємодія падаючих променів із зразком створює конструкційну інтерференцію (і дифракційний промінь), коли умови задовольняють Закон Брегга ($n\lambda = 2d\sin\theta$). Ці дифракційні рентгенівські промені потім фіксуються, обробляються та обраховуються. При скануванні зразка через діапазон кутів 2θ , слід розглянути всі можливі напрямки ґратки за рахунок випадкової орієнтації порошкоподібного матеріалу. Перетворення піків дифракції в d-інтервали дозволяє ідентифікувати мінерал, оскільки кожен мінерал має набір унікальних d-проміжків. Як правило, це досягається порівнянням d-проміжків зі стандартними еталонними зразками.

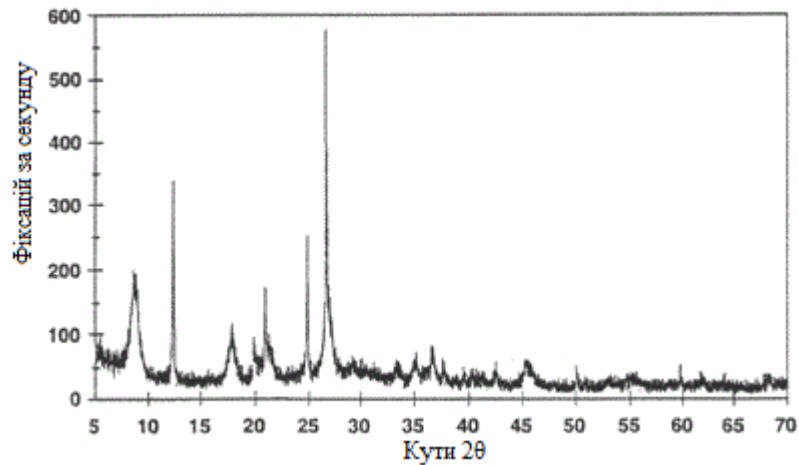


Рисунок 2.4.1 – Рентгенопроменева дифрактограма.

Піки виникають там, де рентгенівський промінь був дифрагований кристалічною решіткою. Унікальний набір d-проміжків, отриманих від цього малюнка, може бути використаний для ідентифікації матеріалу.

Всі дифракційні методи засновані на генерації рентгенівських променів у рентгенівській трубці. Ці рентгенівські промені спрямовані на зразок, і дифраговані промені збираються. Ключовою складовою всієї дифракції є кут між падаючими та дифракційними променями. Надалі порошкова та монокристалічна дифракція відрізняються обладнанням.

Висновки до II-го розділу

Розглянуті методи дослідження є зарекомендованими та перевіреними часом та досвідом. При роботі з нанорозмірними об'єктами для їх характеристики необхідні такі методи, що будуть давати якісні результати без значного спотворення даних. Електронна мікроскопія та атомно-емісійна спектроскопія дозволяють зібрати достатню кількість інформації про структуру наночастинок, їх конфігурацію та особливості будови внаслідок створення сонохімічним методом.

Застосування методів вібраційної магнітометрії та феромагнітного резонансу дозволить зібрати дані про залежність намагніченості від температури зразка, а на основі отриманих даних побудувати петлі магнітного гістерезису та резонансні криві. Таким чином можна зіпівставити дані про структуру та магнітні властивості наночастинок і охарактеризувати отримані зразки.

РОЗДІЛ 3 МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОЧАСТИНОК $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$

Виготовлення та характеристика магнітних наночастинок мають велике значення як з точки зору застосування (магніторезонансна візуалізація [1,2], запис інформації [3], феромагнітні рідини [4], каталіз [5,6], біотехнологія і біомедицина та навколишнє середовище [7]), так і з наукової точки зору [8,9]. Застосування таких магнітних наночастинок визначається стійкістю цих частинок в різних умовах. Для синтезу магнітних наночастинок активно застосовуються такі методи як прямий термічний розпад, сонохімічні методи, контрольоване відновлення солей та лазерний піроліз [10-12].

Техніка хімічного співосадження [13,14] має наступні переваги: прості умови реакції та можливість контролю розмірів частинок.

З часу відкриття ефекту гігантського магнітоопору (ГМО) [15,16] особлива увага приділяється гранулярним матеріалам, де нанометрові гранули феромагнітних елементів занурені в електропровідну немагнітну матрицю, через відносну простоту їх виготовлення [17]. Зазвичай такі системи виготовлялися у вигляді тонких плівок, отриманих спів-осадженням або спільним розпиленням двох не змішуваних компонент. Найбільш типовими феромагнітні матеріалами є Co і Fe , а найбільш типовими немагнітними - Cu , Ag і Au . Величина ГМО (до 32% при кімнатній температурі для системи $\text{Co}_{37}\text{Ag}_{63}$ [18]) є досить чутливою до об'ємного коефіцієнта заповнення магнітним матеріалом f , розміру магнітних гранул та термічної обробки. У діапазоні низьких концентрацій ($f < 40\%$) гранули мають сферичну форму та досить широкий розподіл за розмірами, з типовим діаметром 2–5 нм для плівок $\text{Co} - \text{Cu}_{19}$ та $\text{Co} - \text{Ag}_{20}$.

У цій роботі нанопорошки сплаву $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ були виготовлені методом мокрої хімії. Структурна характеристика отриманих наноструктурованих матеріалів до, а також після декількох термічних обробок проводилась за допомогою методів

рентгенівської дифракції та електронної мікроскопії, а їхні магнітні властивості вимірювались статичними (вібраційний магнітометр) та високочастотними методами (феромагнітний резонанс).

3.1 Синтез і структурна характеристика наночастинок CoCu

Наночастинки CoCu були синтезовані з використанням дегідрату хлориду міді (II) ($\geq 99,0\%$) та гідроксиду натрію, а також гексагідрату хлориду кобальту (II) (99%) та моногідрату гідразину (чистота $\geq 98,0\%$). Процедура отримання зразка сонохімічним методом «мокрої» хімії є аналогічною до описаної в роботі [21]. Отримані наночастинки $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ пресували в пластини розміром $5 \text{ мм} \times 5 \text{ мм} \times 1 \text{ мм}$ і зберігали в атмосфері азоту. Частина зразків було відпалено в атмосфері аргону при 300°C та 450°C протягом 1 години.

Для дослідження низькокутової рентгенівської дифракції наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ використовувався дифрактометр X'Pert MPD фірми "Philips" з випромінюванням $\text{Cu-K}\alpha$. Для мікроструктурних досліджень методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) отримані наночастинки $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ були дисперговані в етанолі та осаджені на нікелеві сітки, вкриті вуглецем. Дослідження наночастинок проводились на електронному мікроскопі Jeol JEM 2100 з прискорючим потенціалом в 200 кВ з мікроаналізом електронного дифракційного спектру Inca Energy TEM 250.

Рентгенівський спектр отриманих наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ складається з відбивань від мідних та кобальтових кубічних гранецентрованих (f.c.c.) нанокристалів (рис. 3.1.1). Ніяких ознак наночастинок типу ядро-оболонка не спостерігалось.

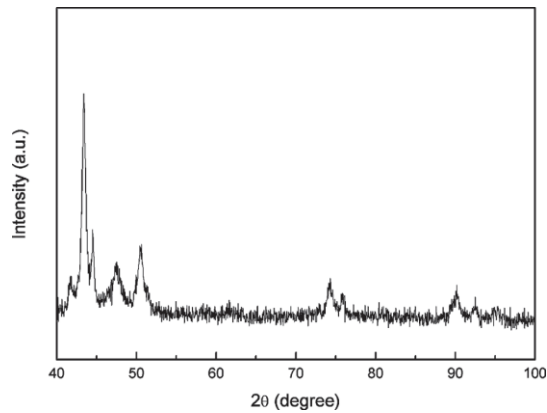


Рисунок 3.1.1 – Спектри рентгенівської дифракції синтезованих наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$.

Згідно з дослідженнями TEM (рис.3.1.2), більшість частинок мають форму сфери або багатогранника з типовим розміром 50–100 нм. Частинки складаються з нанокристалітів розміром 10–20 нм. Мікродифракційні дослідження показали, що більшість цих кристалітів мають вміст кобальту близько 3–5 мас.% Co, але деякі з них мають більш високий вміст Co (до 50 мас.%). Тобто, були синтезовані наночастинки CoCu, що складаються з нанокристалітів збіднених та збагачених кобальтом.

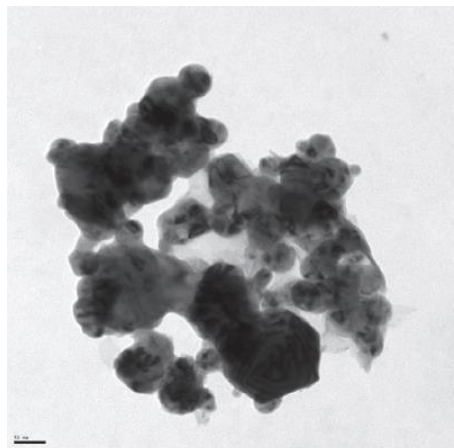


Рисунок 3.1.2 – Мікрофотографії наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, отримані методом TEM, що показують морфологію наночастинок і нанокристалітів.

На рисунку 3.1.2 показана морфологія наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$. Як можна бачити на цих мікрозображеннях ТЕМ, частинки добре розділяються і мають округлу або багатокутну форму. Частинки є досить однорідними за розміром (50–100 нм). Зображення, отримані при великих збільшеннях, показали, що наночастинки мають наноструктуровану полікристалічну будову, з середнім розміром кристалітів 10–20 нм. Аналіз даних, отриманих за допомогою дифракційного спектра електронів, показав, що кожен нанокристаліт має рівномірний склад об'єму і відсутність утворень типу ядро-оболонка. За допомогою декількох спектрів, отриманих для різних нанокристалітів був проведений напівкількісний аналіз, результати якого представлені на рисунку 3.1.3. Видно, що більшість цих кристалітів містять приблизно 3–5 мас.% Co, але деякі кристаліти збагачені кобальтом (до ~50 мас.%, див. таблицю 1).

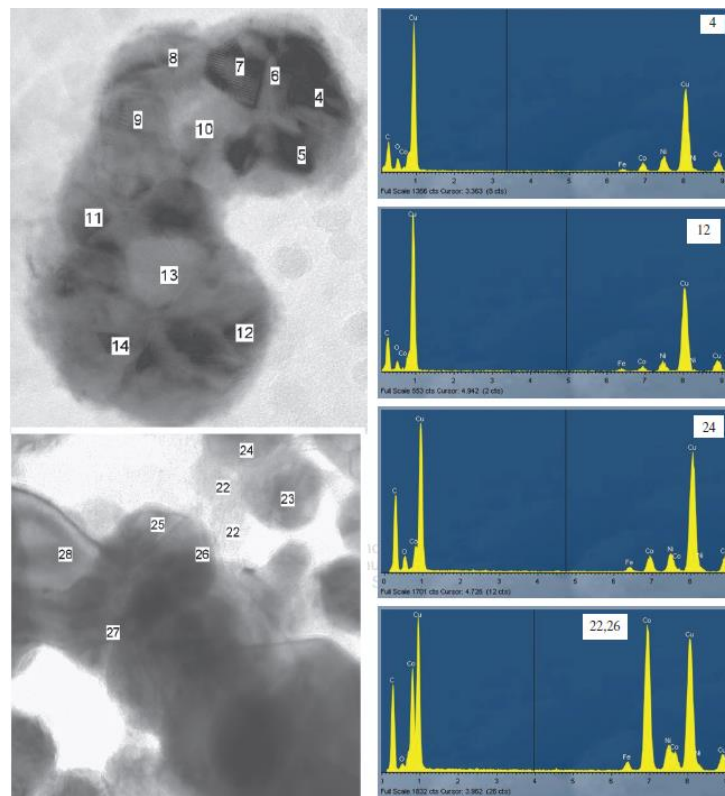


Рисунок 3.1.3 – Вибрані спектри дифракції електронів (права панель), отримані для різних нанокристалітів CoCu , які позначених відповідними цифрами на ТЕМ-

мікрофотографіях. На спектрах 22, 26 присутні інтенсивні піки кобальту, що говорить, що його концентрація становить 50 мас.%.

Таблиця 3.1.1 – Вміст Co (мас.%) для різних нанокристалітів CoCu, нумерація яких наведена на Рис.3.1.3

Num	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Co%	7.3	5.4	6.4	5.7	4.5	3.5	4.5	5.5	3.3

Num	13	14	22	23	24	25	26	27	28
Co%	5.1	3.6	46.3	5.6	9.6	4.2	48.0	5.7	3.5

3.2 Магнітні властивості

Магнітні властивості виготовлених та відпалених зразків $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ вимірювали за допомогою вібраційного магнітометра Quantum Design, що дозволяє вимірювати магнітний момент зразка в магнітному полі до 20 кЕ в діапазоні температур 1,5–400 К. Залежності намагніченості від магнітного поля (петлі гістерезису) у повному діапазоні полів вимірювались для трьох температур: 15 К, 100 К та 305 К. Також для всіх трьох зразків вимірювались температурні залежності намагніченості в магнітному полі $H = 50$ Е при охолодженні в нульовому полі (ZFC) та в магнітному полі $H = 50$ Е (FC). Результати вимірювань представлені на рисунку 3.2.1 (петлі гістерезису) та на рисунку 3.2.2 (температурні залежності ZFC-FC). Значення коерцитивних полів та зміщення петлі гістерезису (так зване обмінне поле зміщення H_{ex}) наведено в таблиці 3.2.1. Слід зазначити, що намагніченість насичення нанопорошків суттєво зменшується після відпалу при 450°C (див. Рис. 3.2.1). Це говорить про зменшення кількості феромагнітних нанокристалітів, збагачених Co, тобто про гомогенізацію зразку після відпалу. Гомогенізація

повинна відбуватись шляхом дифузії Co з нанокристалітів збагачених кобальтом до нанокристалітів, збіднених кобальтом.

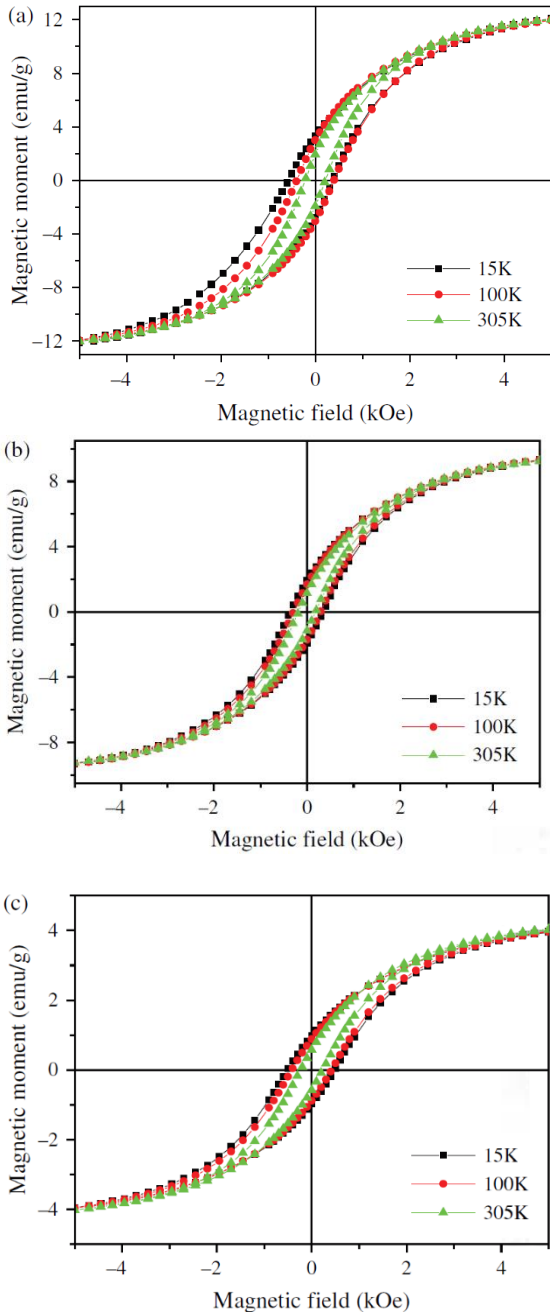


Рисунок 3.2.1 – Петлі магнітного гістерезису наногранулярних зразків CoCu: (a) не відпалених; відпалених при різних температурах: (b) 300 °C, (c) 450 °C

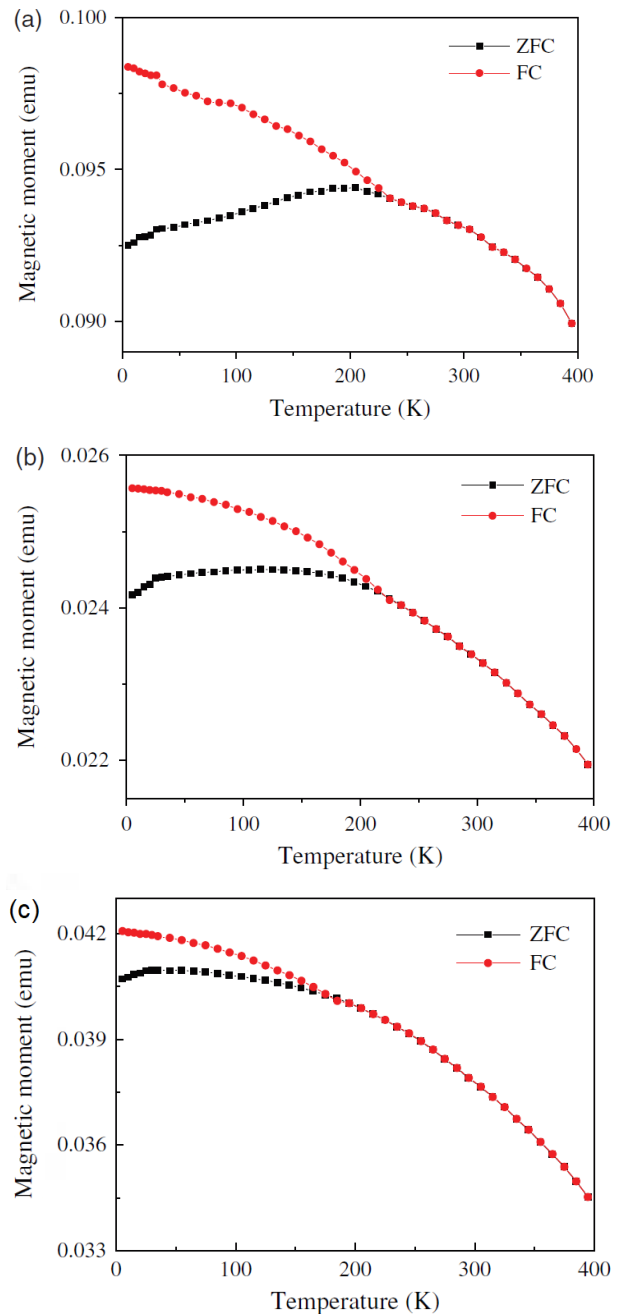


Рисунок 3.2.2 – Температурні залежності намагніченості ZFC і FC наногранулярних зразків CoCu, виміряні в магнітному полі 50 E: (a) не відпалених; відпалених при різних температурах: (b) 300 °C, (c) 450 °C.

Таблиця 3.2.1 – Магнітні характеристики наногранульованих зразків CoCu.

Температура, К	Коерцитивне поле H_c , Е	Обмінне поле зміщення H_{ex} , Е
Невідпалені зразки		
15	468	103
100	393	2
305	215	1
Відпалені при температурі 300 °С		
15	355	10
100	290	2
305	183	1
Відпалені при температурі 450 °С		
15	467	0
100	420	2
305	233	2

Значний зсув петлі гістерезису відносно центру явно спостерігається для невідпалених зразків CoCu при низьких температурах (див. Таблицю 3.2.1). Це зміщення можна віднести до так званого ефекту обмінного зсуву. Цей ефект спостерігався раніше для двошарових плівок феромагнетик/ антиферомагнетик, а також для наночастинок з феромагнітним ядром та антиферомагнітною оболонкою. У цьому випадку поле обміну визначається з простої формули:

$$H_{ex} = \left| \frac{H_{c+} - H_{c-}}{2} \right| \quad (3.2.1)$$

де H_{c+} і H_{c-} - позитивне і негативне коерцитивні поля.

Значний зсув петлі гістерезису відносно нуля, спостерігався лише для невідпаленого зразка CoCu ($H_{ex} = 103$ Е) при 15 К. Відпал при 300 °С зменшує зсув

до 10 Е, тоді подальший відпал при 450 °С призводить до зменшення зсуву практично до нуля. При 100 К та 305 К жодних ознак зсуву петлі гістерезису не спостерігалось ні для якого зразка.

Поясненням обмінного зсуву, що спостерігається при низьких температурах, може бути наявність антиферомагнітного оксиду кобальту в невідпалених зразках з температурою Неєля (T_N) між 15 К і 100 К. Найімовірніше, він може утворюватися на границі між Со і Си, тобто в оболонці наночастинок Со. Найбільш ймовірно, це оксид Co_3O_4 з $T_N = 40$ К, оскільки всі інші стабільні оксиди Со мають T_N значно вище за 100 К і навіть, іноді, вище кімнатної температури (наприклад, для СоО $T_N = 305$ К). Відпал при 300 °С значно зменшує кількість Co_3O_4 у зразках, а відпал при 450 °С призводить до зменшення його концентрації практично до нуля. Цей факт може бути достатньо важливим при використанні наночастинок $\text{Co}_{10}\text{Si}_{90}$ в якості датчиків магнітного поля на основі ефекту ГМО.

Усі зразки демонструють схожу залежність коерцитивності від температури, яка зменшується в два рази при підвищенні температури від 15 до 305 К. Тобто механізм, який відповідає за температурну залежність коерцитивності для всіх зразків однаковий. Раніше було показано, що магнітні властивості цієї системи досить добре можна описати використовуючи наближення ансамблю наночастинок Со з випадково орієнтованою ефективною одноосною магнітною анізотропією, яка в основному обумовлена видовженою формою гранул Со, які знаходяться в нанокристалітах. Це припущення також підтверджується формою петель гістерезису $M(H)$ а також тим, що поле насичення для всіх зразків становило 5–7 кЕ. Можна було б очікувати, що відпал призведе до більш сферичної форми гранул. Дійсно, для зразка, відпаленого при 300°С, коерцитивне поле зменшилося на 25%, однак на відміну від попередніх досліджень для зразка, відпаленого при 450°С, коерцитивне поле є близьким до невідпаленого зразка, тобто цей відпал взагалі не вплинув на коерцитивність. Можемо припустити, що відпал при температурі 450°С

спочатку робить гранули більш сферичними, але на більш пізній стадії відбувається їх розорієнтація. Щоб перевірити це припущення, необхідно було б відпалити зразки при температурі 450 °C з різними періодами часу відпалу, тобто 20, 40 та 60 хвилин, і вивчити зміну коерцитивності в залежності від часу обробки.

І, нарешті, найбільш цікавим для даної системи є значне зниження намагніченості насичення M_s при відпалі. Для зразку до відпалу M_s становило 12 емо/г, що є трохи нижчим, ніж те, що можна б було очікувати, для сплаву що містить 10% Co ($M_s=16$ емо/г) за умови повного незмішування Co та Cu (M_s для чистого кобальту становить 162-165 емо/г залежно від кристалографічної структури). Відпал при 300°C зменшує значення M_s до 9 емо/г, а відпал при 450°C - до 4 емо/г, тобто втричі. Така поведінка нанопорошків повністю протилежна поведінці тонких гранулярних плівок Co-Cu та Co-Ag, де відпал суттєво збільшує намагніченість насичення. Найбільш правдоподібним поясненням є те, що на відміну від плівок, в нанопорошках відпал призводить до утворення метастабільного твердого розчину CoCu, а не до виділення наногранулярної фази Co. При низькій концентрації Co твердий розчин Co в Cu є немагнітним. Важливо також зазначити, що значення намагніченості насичення для всіх зразків CoCu практично не змінюються у всьому діапазоні температур 15–305 K (див. рисунок 3.1.2). Це говорить про те, що як у невідпалених, так і у відпалених зразках практично немає маленьких гранул (з діаметром менш ніж 5 нм), а також і диспергованих атомів Co в матриці Cu.

Також вивчалися залежності намагніченості ZFC-FC та їх модифікація при термічному відпалі. По-перше, ці дослідження чітко показали, що переважна більшість гранул перевищує критичний суперпарамагнітний розмір (близько 8–10 нм для гранул Co), і тому неможливо отримати будь-яку інформацію про їх середній розмір цих гранул з ZFC-FC залежностей. Лише невелика частка гранул перебуває в суперпарамагнітному стані. Концентрацію суперпарамагнітної фракції можна

приблизно оцінити з різниці значень намагніченості ZFC та FC при 5 K, а середній розмір гранул з температури блокування T_B . Діаметр гранул визначався з рівняння:

$$D = \left(\frac{6}{\pi} \frac{25k_B T_B}{K_1} \right)^{1/3} \quad (3.2.2)$$

де k_B - константа Больцмана,

$K_1 \approx 1-2 \cdot 10^6$ ерг / см³ – константа одноосної анізотропії форми.

Отримані параметри наведені в Таблиці 3.2.2.

Таблиця 3.2.2 – Параметри суперпарамагнітної фракції в наногранульованих зразках CoCu.

Зразок CoCu	Відносна кількість суперпарамагнетику у фракції (%)	Температура блокування T_B (K)	Середній діаметр наночастинки (нм)
Невідпалений	6	200	9.6
Відпалений при температурі 300 °C	5.3	130	8.3
Відпалений при температурі 450 °C	3.2	45	5.8

Дані, представлені в таблиці 3.2.2, говорять про те, що середній розмір суперпарамагнітних частинок та їх концентрація зменшуються зі збільшенням температури відпалу. Тобто одночасно відбуваються два процеси: Утворення метастабільного твердого розчину CoCu для великих феромагнітних гранул Co, що підтверджується поведінкою намагніченості насичення, та зменшенням розмірів малих суперпарамагнітних наногранул Co при збільшенні температури відпалу.

Зразки $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ були досліджені за допомогою феромагнітного резонансу (Рисунок 3.2.3). Резонансні спектри були записані при кімнатній температурі за допомогою стандартного спектрометра електронного парамагнітного резонансного Bruker ELEXYS 500 X-діапазону (9,8 ГГц), для різних напрямків зовнішнього магнітного поля по відношенню до нормалі до плоскої поверхні зразка ($0 - 90^\circ$). Лінії ФМР для всіх зразків є досить широкими (~ 4 кЕ), що характерно для гранулярних матеріалів, отриманих хімічними методами, в наслідок суттєвої неоднорідності зразків. В нашому випадку це, зокрема пов'язано з тим, що зразки складаються з нанокристалітів, які збіднені або збагачені кобальтом, та невеликої кількості наночастинок чистого Co.

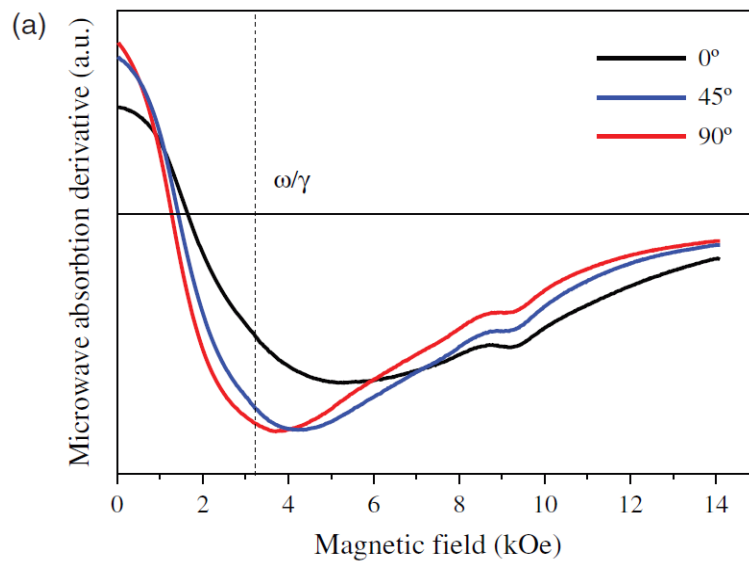
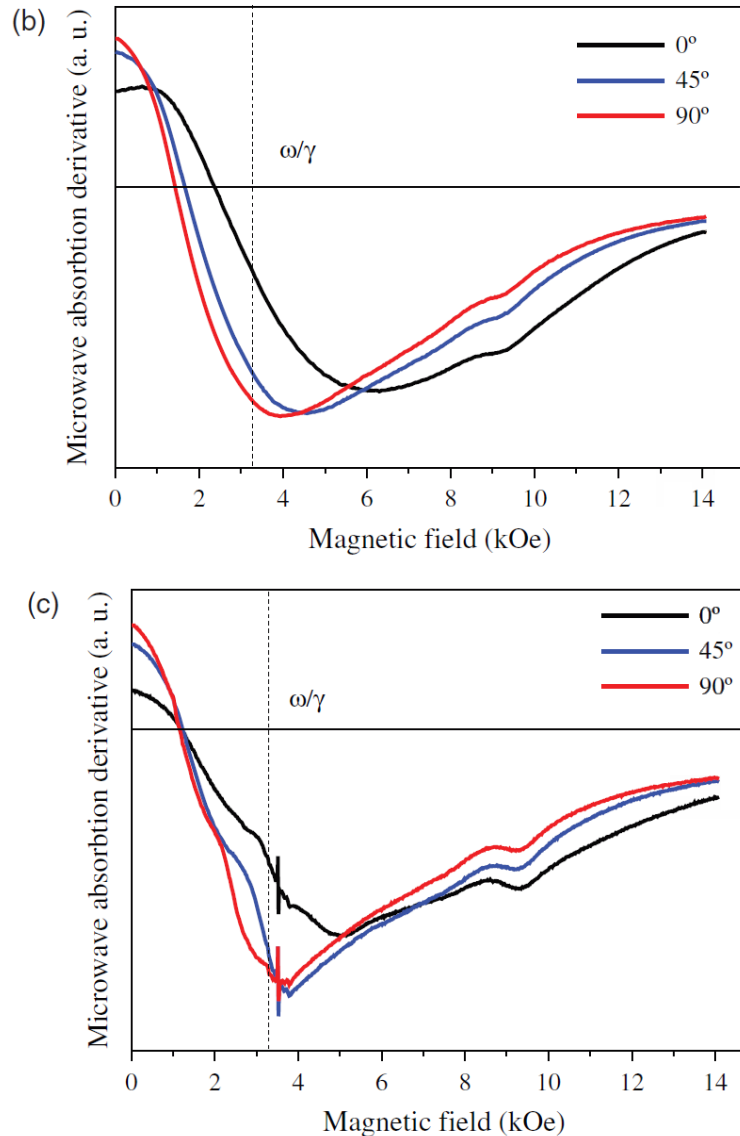


Рисунок 3.2.3 – Спектри феромагнітного резонансу (9,8 ГГц) наногранулярних зразків CoCu, виміряні при різних напрямках магнітного поля відносно площини зразка (0° , 45° та 90°): (а) невідпалені зразки; (б) відпалені при 300°C , (в) відпалені при 450°C .



Продовження рисунку 3.2.3

Для тонких магнітних плівок (включаючи гранульовані) та макроскопічних зразків магнітних діелектриків, кутові залежності поля FMR описуються відомим рівнянням Кіттеля. Для гранульованих плівок, щоб передбачити значення H_r для різних θ достатньо знати форму зразка, форму гранул та об'ємну концентрацію феромагнітного матеріалу. Згідно рівнянню Кіттеля резонансні поля H_r для $\theta = 0^\circ$ та H_r для $\theta = 90^\circ$ розташовані з протилежних сторін поля ω/γ (де $\omega/2\pi = 9,8$ ГГц - робоча частота спектрометра, а γ - гіромагнітне відношення). Однак у нашому випадку

резонансні поля для всіх кутів у діапазоні 0° - 90° значно нижче значення $\omega/\gamma = 3,2$ кЕ. Це можна пояснити появою струмів Фуко в нашому досить товстому провідному зразку CoCu, які призводять до зміщення резонансних полів по відношенню до тих, що передбачаються рівняннями Кіттеля. Оскільки всі досліджувані зразки CoCu мали однакову товщину та однаковий склад, можна вважати, що вплив струмів Фуко на умови резонансу є однаковим для всіх зразків. Це припущення дозволяє порівняти спектри ФМР для різних зразків.

В усіх зразках спостерігається зменшення поля ФМР при зміні кута від 0° до 90° . Така поведінка є типовою для гранулярних плівок, що містять феромагнітні або суперпарамагнітні частинки, і обумовлена магнітної анізотропією форми зразка, яка виникає за рахунок магнітостатичної взаємодії між магнітними гранулами. Збільшення інтервалу між резонансними полями H_r при 0° і 90° означає збільшення ефективної магнітної анізотропії форми зразка. У випадку гранульованої системи це зазвичай пов'язано або зі збільшенням кількості Co в гранулах за рахунок Co, диспергованого в матриці Cu, або з переважною орієнтацією напрямків легкого намагнічування гранул в площині плівки. Досить дивним виглядає той факт, що існує кореляція між ефективною анізотропією, яку отримано з вимірювань ФМР, та коерцитивністю, а не між ефективною анізотропією та намагніченням насичення. Це підтверджує наше припущення, що відпал при 300°C призводить до зниження анізотропії гранул. У цьому випадку повинна зменшуватись як коерцитивність, так і ефективна анізотропія зразку. Подальший відпал при температурі 450°C призводить до міграції кобальту з гранульованої фази в парамагнітну матрицю. Цей висновок підтверджується появою вузького сигналу електронного парамагнітного резонансу в цьому зразку (див. рисунок 3.2.3 (с)).

Висновки до III-го розділу

Сонохімічним методом мокрої хімії успішно синтезовано наночастинки $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$, які можна використовувати для створення нанорозмірних датчиків магнітного поля або в якості каталізаторів хімічних реакцій. Як і у випадку гранулярних плівок, спостерігається розділення системи CoCu з формуванням гранул кобальту в немагнітній матриці міді. Однак, на відміну від плівок, отриманих розпиленням, розмір гранул кобальту є значно більшим і вони є феромагнітними, а не суперпарамагнітними. Суттєвою відміною від гранулярних плівок є також те, що відпал наночастинок не призводить до подальшого розшарування системи, а навпаки веде до утворення метастабільної фази CoCu з низькою намагніченістю насичення. В гранулярних плівках підвищення температури відпалу зазвичай, крім розшарування призводить до того, що гранули стають більш сферичними. Але в наночастинках, це відбувається лише при низькотемпературному відпалі. Це призводить до того, що існує оптимальна температура, при якій коерцитивність нанопорошку досягає мінімуму. Відпал при високих температурах дає можливість отримати метастабільні фази, які практично неможливо отримати в масивних матеріалах.

В усіх зразках спостерігається зменшення поля ФМР при зміні кута від 0° до 90° . Така поведінка обумовлена магнітної анізотропією форми зразка, яка виникає за рахунок магнітостатичної взаємодії між магнітними гранулами. Також, для даної системи характерне зниження намагніченості насичення при відпалі. Найімовірніше, відпал призводить до утворення метастабільного твердого розчину CoCu , а не до виділення наногранулярної фази Co . При низькій концентрації Co твердий розчин Co в Cu є немагнітним.

ВИСНОВКИ

Задача дослідження властивостей наночастинок охоплює широкий діапазон факторів, що на них впливають, та особливостей, пов'язаних з дослідженням нанорозмірних об'єктів. Тим не менш, отримані дані дозволяють широко варіювати області застосування наночастинок. Властивості, їм притаманні, роблять їх зручним засобом вирішення різноманітних проблем науки й техніки, які витратно або взагалі неможливо реалізувати за допомогою макроскопічних матеріалів.

Достатньо малі частинки можна вважати однодоменними. Це означає, що в частинці відсутні доменні границі. В однодоменних частинках можна спостерігати явище суперпарамагнетизму, а також явища гігантського магнітоопору та обмінного зміщення.

Також з наукових джерел відомо, що частинка стає однодоменною при певному, так званому «критичному», розмірі. Відповідно, частинки різного складу мають різний критичний розмір.

При роботі з нанорозмірними об'єктами для їх характеристики необхідні такі методи, що будуть давати якісні результати без значного спотворення даних. Електронна мікроскопія та атомно-емісійна спектроскопія дозволяють зібрати достатню кількість інформації про структуру наночастинок, їх конфігурацію та особливості будови внаслідок створення сонохімічним методом, а застосування методів вібраційної магнітометрії та феромагнітного резонансу дозволяє описати їх основні магнітні властивості.

Частинки були виготовлені в університеті Порто (Португалія). Отримані сплави нанопорошків $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ були підготовлені сонохімічним методом «мокрої» хімії. Частинки були полікристалічними з типовим діаметром 50–100 нм та з середнім розміром нанокристалітів 15–20 нм, які являють собою однорідний

метастабільний твердий розчин Co в Cu. Для їх охарактеризування їх структури була використана рентгенівська дифракція, трансмісійна електронна мікроскопія та індуктивно-зв'язана плазмо-атомна емісійна спектрометрія. Зразки були відпалені при температурі 300 °C та 450 °C. За допомогою вібраційної магнітометрії були виміряні температурні залежності намагніченості при охолодженні без зовнішнього магнітного поля та в полі 50 Е в діапазоні температур 5–400 К, а також петлі магнітного гістерезису при 15, 100 та 305 К. Температурні залежності намагніченості зразків мають характерну температуру (температуру блокування), яка визначається по відхиленню кривих намагнічування при охолодженні без магнітного поля та в магнітному полі. Таку температурну поведінку намагніченості можна пояснити тим, що зразки складаються з суперпарамагнітних та/або феромагнітних наночастинок різної величини. Модифікацію магнітних властивостей зразків після відпалу при температурі 300 °C та 450 °C було пояснено, виходячи з припущення про розпад метастабільного твердого розчину Co/Cu.

В отриманих зразках виявлено наявність антиферомагнітної фази, найімовірніше, оксиду Co_3O_4 . Найнижча коерцитивність спостерігалась для зразка CoCu, відпаленого при 300 °C, тоді як відпал при 450 °C призводить до її зростання. Зразки також були досліджені методом феромагнітного резонансу при кімнатній температурі за допомогою стандартного спектрометра електронного спінового резонансу X-діапазону. Спостерігалася кореляція між зміною коерцитивності та резонансними полями. Наночастинки $\text{Co}_{10}\text{Cu}_{90}$ можна використовувати для створення нанорозмірних датчиків магнітного поля та в системах запису та обробки інформації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, F. Verveka, G. Goglio, A. Demourgues, J. Portier, E. Pollert, and E. Duguet. *Progress in Solid State Chemistry*. 2006. Vol.34
2. Z. Li, L. Wei, M. Y. Gao, and H. Le. *Advanced Materials*. 2005 Vol.17
3. T. Hyeon. *Chemical Communications*. 2003. Vol.927
4. S. Chikazumi, S. Taketomi, M. Ukita, M. Mizukami, H. Miyajima, M. Setogawa, and Y. Kurihara. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1987. Vol.65
5. A. H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bunnemann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer, and F. Schüth. *Angewandte Chemie International Edition*. 2004. Vol.43
6. S. C. Tsang, V. Caps, I. Paraskevas, D. Chadwick, and D. Thompsett – *Angewandte Chemie International Edition*. 2004. Vol.43
7. A. K. Gupta and M. Gupta. *Biomaterials*. 2005. Vol.26
8. D. W. Elliott and W. X. Zhang. *Environmental Science & Technology*. 2001. Vol.35
9. M. Takafuji, S. Ide, H. Ihara, and Z. Xu. *Chemistry of Materials*. 2004. Vol.16
10. S. J. Shin, Y. H. Kim, C. W. Kim, H. G. Cha, Y. J. Kim, and Y. S. Kang. *Current Applied Physics*. 2007. Vol.7
11. S. J. Park, S. Kim, S. Lee, Z. G. Khim, K. Charand, and T. Hyeon. *Journal of the American Chemical Society*. 2000. Vol.122
12. K. S. Suslick, M. Fang, and T. Hyeon. *Journal of the American Chemical Society*. 1996. Vol.119
13. Y. L. Du, J. L. Fang, M. S. Zhang, J. M. Hong, Z. Yin, and Q. C. Zhang. *Materials Letters*. 2002. Vol.57
14. A. Q. Jiang, G. H. Li, and L. D. Zhang. *Journal of Applied Physics*. 1998. Vol.83
15. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, V. N. Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. *Physical Review Letters*. 1988. Vol.61
16. G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. *Physical review B*. 1989. Vol.39

17. A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas. *Physical Review Letters*. 1992. Vol.68
18. M. B. Stearns and Y. Cheng. *Journal of Applied Physics*. 1994. Vol.75
19. G. N. Kakazei, A. F. Kravetz, N. A. Lesnik, M. M. Pereira de Azevedo, Y. G. Pogorelov, G. V. Bondarkova, V. I. Silantiev, and J. B. Sousa. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. Vol.196–197
20. M. M. Pereira de Azevedo, C. N. Kakazei, A. F. Kravetz, V. S. Amaral, Y. G. Pogorelov, and J. B. Sousa. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. Vol.196–197
21. Y. Jia, H. Niu, M. Wu, M. Ning, H. Zhu, and Q. Chen. *Materials Research Bulletin*. 2005. Vol.40
22. I. Garcia, J. A. Pomposo, J. Echeberria, J. Ollo, M. Ilyn, K. Y. Gusliencko, and J. M. Gonzalez. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2010. Vol.10
23. P. Moriarty. *Reports on Progress in Physics*. 2001. Vol.64
24. R. Turton. *The quantum dot*. Spectrum, Oxford. 2000
25. K. L. Wang, A. A. Balandin. *Quantum Dots: Physics and Applications in Optics of nanostructured Materials*. Wiley, New York, 2001. P.515
26. J. Hu, T. W. Odom, C. M. Lieber. *Accounts of Chemical Research*. 1999. Vol.32
27. S. P. Gubin, Yu. I. Spichkin, Yu. A. Koksharov, G. Yu. Yurkov, A. V. Kozinkin, T. A. Nedoseikina, V. G. Vlasenko, M. S. Korobov, A. M. Tishin. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2003. Vol.265
28. А. И. Гусев, А. А. Ремпель. Нанокристаллические Материалы. Москва: Физматлит, 2001. 224 с.
29. И. Д. Морохов, Л. И. Трусков, С. П. Чижик. Ультрадисперсные металлические среды. Москва: Атомиздат, 1977. 264 с.
30. И. П. Суздалев, П. И. Суздалев. *Успехи химии*. 2001. №70, 203

31. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях. Т.1. Физическая акустика / Под ред. У. Мезона. Москва: Мир, 1967. с. 7 - 138.
32. A. Geganken. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2004. Vol.11. №47
33. R. Hiller, S.J. Putterman, B.P. Barber. Spectrum of synchronous picosecond sonoluminescence. *Physical Review Letters*. 1992. Vol.69. №1182
34. B.P. Barber, S.J. Putterman. Observation of synchronous picosecond sonoluminescence. *Nature*. 1991. Vol.352. №414
35. K.S. Suslick, D.A. Hammerton, R.E. Cline. Sonochemical hot spot. *Journal of the American Chemical Society*. 1986. Vol.108. №5641
36. J. Livage. Amorphous transition metal oxides. *Journal of Physics*. 1981. Vol.42. №981
37. M. Sugimoto. Amorphous characteristics in spinel ferrites containing glassy oxides. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1994. Vol.133. №460.
38. M.V. Landau, L. Vradman, M. Herskowitz, Y. Koltypin, A. Gedanken. Ultrasonically Controlled Deposition–Precipitation: Co–Mo HDS Catalysts Deposited on Wide-Pore MCM Material. *Journal of Catalysis*. 2001. Vol. 201. №22.
39. N. Perkas, Y. Wang, Yu. Koltypin, A. Gedanken, S. Chandrasekaran. Mesoporous iron-titania catalyst for cyclohexane oxidation. *Chemical Communications*. 2001. №988.